L. Landau e E. Lifshitz

Fisica teorica

Tomo 3

Meccanica quantistica

Teoria non relativistica

Editori Riuniti Edizioni Mir

Lev D. Landau Evgenij M. Lifšits

Fisica teorica 3

Editori Riuniti Edizioni Mir

Lev D. Landau Evgenij M. Lifšits

Meccanica quantistica

Teoria non relativistica

Editori Riuniti Edizioni Mir

II edizione, I ristampa: marzo 1994
Titolo originale: *Kvantovaja mechanika*
Traduzione di Aleksandr Machov
© Copyright by Edizioni Mir, Mosca
© Copyright Editori Riuniti 1976
Piazza Vittorio Emanuele II, 47 - 00185 Roma
ISBN 88-359-3474-5

Indice

Prefazione alla terza edizione . . . . . p. 10

Dalla prefazione alla prima edizione 11

Alcune notazioni 13

CAPITOLO I. CONCETTI FONDAMENTALI DELLA MECCANICA QUANTISTICA

§ 1. Principio di indeterminazione 15
§ 2. Principio di sovrapposizione 21
§ 3. Operatori 23
§ 4. Somma e prodotto di operatori 29
§ 5. Spettro continuo 32
§ 6. Limite classico 37
§ 7. Funzione d'onda e processo di misura 39

CAPITOLO II. ENERGIA E QUANTITÀ DI MOTO . . . . . .

§ 8. Hamiltoniano 43
§ 9. Derivazione di operatori rispetto al tempo 44
§ 10. Stati stazionari 46
§ 11. Matrici 50
§ 12. Trasformazione di matrici 55
§ 13. Operatori in rappresentazione di Heisenberg 58
§ 14. Matrice densità 59
§ 15. Quantità di moto 63
§ 16. Relazioni di indeterminazione 67

CAPITOLO III. EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

§ 17. Equazione di Schrödinger 72
§ 18. Proprietà fondamentali dell'equazione di Schrödinger 75
§ 19. Densità di corrente 79
§ 20. Principio variazionale 82
§ 21. Proprietà generali del moto unidimensionale 84

§ 22. Buca di potenziale . . . . . p. 88
§ 23. Oscillatore lineare 92
§ 24. Moto in un campo uniforme 101
§ 25. Coefficiente di trasmissione 103

CAPITOLO IV. MOMENTO ANGOLARE

§ 26. Momento angolare 110
§ 27. Autovalori del momento angolare 114
§ 28. Autofunzioni del momento angolare 119
§ 29. Elementi di matrice di vettori 122
§ 30. Parità di uno stato 126
§ 31. Composizione dei momenti angolari 129

CAPITOLO V. MOTO IN UN CAMPO A SIMMETRIA CENTRALE

§ 32. Moto in un campo a simmetria centrale 133
§ 33. Onde sferiche 137
§ 34. Sviluppo dell'onda piana 144
§ 35. Caduta di una particella su di un centro 147
§ 36. Moto in un campo coulombiano (coordinate sferiche) 150
§ 37. Moto in un campo coulombiano (coordinate paraboliche) 163

CAPITOLO VI. TEORIA DELLE PERTURBAZIONI

§ 38. Perturbazioni indipendenti dal tempo 167
§ 39. Equazione secolare 173
§ 40. Perturbazioni dipendenti dal tempo 177
§ 41. Transizioni per effetto di una pertuzbazione agente per un tempo finito 181
§ 42. Transizioni per effetto di una perturbazione periodica 188
§ 43. Transizioni nello spettro continuo 190
§ 44. Relazione d'indeterminazione per l'energia 194
§ 45. L'energia potenziale come perturbazione 197

CAPITOLO VII. CASO QUASI-CLASSICO

§ 46. La funzione d'onda nel caso quasi-classico 202
§ 47. Condizioni al contorno nel caso quasi-classico 206
§ 48. Regola di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld 209
§ 49. Moto quasi-classico in un campo a simmetria centrale 215
§ 50. Attraversamento di una barriera di potenziale 220
§ 51. Calcolo degli elementi di matrice quasi-classici 226
§ 52. Probabilità di transizione nel caso quasi-classico 231
§ 53. Transizioni per effetto di perturbazioni adiabatiche 236

CAPITOLO VIII. SPIN

§ 54. Spin 240
§ 55. Operatore dello spin 245
§ 56. Spinori 249
§ 57. Funzioni d'onda delle particelle con spin arbitrario 253

§ 58. *Operatore di rotazione finita* . . . . . p. 260
§ 59. *Polarizzazione parziale delle particelle* 266
§ 60. *Inversione del tempo e teorema di Kramers* 268

CAPITOLO IX. PARTICELLE IDENTICHE

§ 61. *Principio di indistinguibilità delle particelle identiche* 272
§ 62. *Interazione di scambio* 275
§ 63. *Simmetria rispetto alle permutazioni* 280
§ 64. *Seconda quantizzazione. Caso della statistica di Bose* 289
§ 65. *Seconda quantizzazione. Caso della statistica di Fermi* 296

CAPITOLO X. L'ATOMO

§ 66. *Livelli energetici dell'atomo* 300
§ 67. *Stati degli elettroni nell'atomo* 302
§ 68. *Livelli energetici idrogenoidi* 306
§ 69. *Campo autocompatibile* 307
§ 70. *Equazione di Thomas-Fermi* 312
§ 71. *Funzioni d'onda degli elettroni periferici in prossimità del nucleo* . . 318
§ 72. *Struttura fine dei livelli atomici* 319
§ 73. *Sistema periodico degli elementi di Mendeleev* 324
§ 74. *Termini Röntgen* 332
§ 75. *Momenti di multipolo* 335
§ 76. *Atomo in un campo elettrico* 339
§ 77. *L'atomo d'idrogeno in un campo elettrico* 344

CAPITOLO XI. MOLECOLE BIATOMICHE

§ 78. *Termini elettronici di una molecola biatomica* 356
§ 79. *Intersezione dei termini elettronici* 359
§ 80. *Connessione tra termini molecolari ed atomici* 362
§ 81. *Valenza* 366
§ 82. *Strutture vibrazionale e rotazionale dei termini di singoletto della molecola biatomica* 374
§ 83. *Termini di multipletto. Caso a)* 380
§ 84. *Termini di multipletto. Caso b)* 384
§ 85. *Termini di multipletto. Casi c) e d)* 389
§ 86. *Simmetria dei termini molecolari* 391
§ 87. *Elementi di matrice di una molecola biatomica* 395
§ 88. *Sdoppiamento* Λ 399
§ 89. *Interazione degli atomi a grandi distanze* 402
§ 90. *Predissociazione* 406

CAPITOLO XII. TEORIA DELLA SIMMETRIA

§ 91. *Trasformazioni di simmetria* 419
§ 92. *Gruppi di trasformazioni* 422
§ 93. *Gruppi puntuali* 426

§ 94. Rappresentazioni dei gruppi . . . . . p. 435
§ 95. Rappresentazioni irriducibili dei gruppi puntuali 444
§ 96. Rappresentazioni irriducibili e classificazione dei termini 448
§ 97. Regole di selezione per gli elementi di matrice 451
§ 98. Gruppi continui 455
§ 99. Rappresentazioni a due valori dei gruppi puntuali finiti 460

CAPITOLO XIII. MOLECOLE POLIATOMICHE

§ 100. Classificazione delle oscillazioni molecolari 465
§ 101. Livelli energetici oscillazionali 473
§ 102. Stabilità delle configurazioni simmetriche della molecola 476
§ 103. Quantizzazione della rotazione di una trottola 482
§ 104. Interazione fra oscillazioni e rotazioni di una molecola 492
§ 105. Classificazione dei termini molecolari 497

CAPITOLO XIV. COMPOSIZIONE DEI MOMENTI ANGOLARI

§ 106. Simboli 3j 506
§ 107. Elementi di matrice di tensori 516
§ 108. Simboli 6j 519
§ 109. Elementi di matrice e composizione dei momenti angolari 526
§ 110. Elementi di matrice per sistemi a simmetria assiale 528

CAPITOLO XV. MOTO IN UN CAMPO MAGNETICO

§ 111. Equazione di Schrödinger in un campo magnetico 532
§ 112. Moto in un campo magnetico uniforme 536
§ 113. Atomo in un campo magnetico 541
§ 114. Spin in un campo magnetico variabile 550
§ 115. Densità di corrente in un campo magnetico 552

CAPITOLO XVI. STRUTTURA DEL NUCLEO ATOMICO

§ 116. Invarianza isotopica 554
§ 117. Forze nucleari 559
§ 118. Modello a strati 564
§ 119. Nuclei non sferici 575
§ 120. Spostamento isotopico 581
§ 121. Struttura iperfine dei livelli atomici 583
§ 122. Struttura iperfine dei livelli molecolari 586

CAPITOLO XVII. URTI ELASTICI

§ 123. Teoria generale della diffusione 589
§ 124. Studio della formula generale 593
§ 125. Condizione di unitarietà per la diffusione 596
§ 126. Formula di Born 601
§ 127. Caso quasi-classico 608
§ 128. Proprietà analitiche dell'ampiezza di diffusione 613

§ 129. *Relazione di dispersione* . . . . . p. 619
§ 130. *Ampiezza di diffusione nella rappresentazione dell'impulso* . . . 623
§ 131. *Diffusione ad alte energie* 626
§ 132. *Diffusione di particelle lente* 633
§ 133. *Diffusione di risonanza a basse energie* 641
§ 134. *Risonanza su un livello quasi-discreto* 649
§ 135. *Formula di Rutherford* 655
§ 136. *Sistema di funzioni d'onda dello spettro continuo* 659
§ 137. *Urti di particelle identiche* 663
§ 138. *Diffusione risonante di particelle cariche* 666
§ 139. *Urti elastici di elettroni veloci con atomi* 671
§ 140. *Diffusione con interazione spin-orbita* 676
§ 141. *Poli di Regge* 682

CAPITOLO XVIII. URTI ANELASTICI

§ 142. *Diffusione elastica in presenza di processi anelastici* 689
§ 143. *Diffusione anelastica di particelle lente* 695
§ 144. *Matrice di diffusione in presenza di reazioni* 698
§ 145. *Formule di Breit e Wigner* 702
§ 146. *Interazione nello stato finale delle reazioni* 711
§ 147. *Comportamento delle sezioni vicino alla soglia di reazione* 714
§ 148. *Urti anelastici di elettroni veloci con atomi* 721
§ 149. *Rallentamento efficace* 732
§ 150. *Urti anelastici di particelle pesanti con atomi* 736
§ 151. *Diffusione di neutroni* 739
§ 152. *Diffusione anelastica ad alte energie* 744

APPENDICE MATEMATICA

§ a. *Polinomi di Hermite* 751
§ b. *Funzione di Airy* 754
§ c. *Polinomi di Legendre* 757
§ d. *Funzione ipergeometrica confluente* 759
§ e. *Funzione ipergeometrica* 764
§ f. *Calcolo degli integrali contenenti funzioni ipergeometriche confluenti* 766

INDICE ANALITICO 772

Prefazione alla terza edizione

La seconda edizione di questo volume è stato l'ultimo libro sul quale mi è capitata l'occasione di lavorare con il mio maestro, Lev Davidovič Landau. Per quella edizione tutti i capitoli del libro subirono sostanziali rielaborazioni e ampliamenti.

È naturale perciò che questa nuova edizione non abbia richiesto sostanziali mutamenti. Ciò nonostante, è stata aggiunta (anche sotto forma di problemi) una quantità considerevole di nuovo materiale, relativo sia a risultati recenti sia a risultati vecchi che ultimamente hanno concentrato di nuovo su di sé l'attenzione dei fisici.

Lev Davidovič Landau, che aveva una padronanza fenomenale dell'apparato della fisica teorica, spesso poteva omettere i riferimenti ai lavori originali per riprodurre a modo suo questo o quel risultato. Questo poteva causare la mancanza nel libro di alcuni riferimenti indispensabili; ho cercato, per quanto possibile, di ristabilire questi riferimenti nella presente edizione. Al tempo stesso, ho aggiunto i riferimenti a Landau stesso, quando vengono esposti risultati o metodi che gli appartengono direttamente e che non sono stati pubblicati in altri lavori.

Come già per gli altri volumi di questo Corso, *nella rielaborazione del presente libro ho avuto l'aiuto di numerosi colleghi che hanno rilevato difetti ed errori nella precedente edizione e suggerito alcune modifiche. Utili suggerimenti, dei quali ho tenuto conto in questo libro, sono stati fatti da A. M. Brodskij, G. F. Drukariov, I. G. Kaplan, Y. P. Krainov, I. B. Levinson, P. E. Nemirovskij, V. L. Pokrovskij, I. I. Sobelman, I. S. Šapiro. A tutti loro vorrei esprimere il mio piú sentito ringraziamento.*

Tutto il lavoro sulla nuova edizione di questo volume è stato compiuto da me in stretta collaborazione con L. P. Pitaievskij. Ho avuto la fortuna di trovare in lui un compagno di lavoro che proviene dalla stessa scuola di Landau e che si ispira agli stessi ideali scientifici.

Mosca, novembre 1973

E. M. Lifšic
Istituto di Problemi Fisici
dell'Accademia delle Scienze dell'URSS

Dalla prefazione alla prima edizione

Il presente volume del Corso di fisica teorica *è dedicato all'esposizione della meccanica quantistica. Data l'eccessiva ampiezza del materiale trattato, ci è parso opportuno di dividerlo in due parti. La prima parte, ora pubblicata, contiene la teoria non relativistica, mentre la teoria relativistica costituirà il contenuto della seconda parte.*

Per teoria relativistica intendiamo, nel senso piú largo, la teoria di tutti i fenomeni quantistici la cui dipendenza dalla velocita della luce è essenziale. In essa verrà perciò inclusa non soltanto la teoria relativistica di Dirac e le questioni con essa legate, ma anche tutta la teoria quantistica della radiazione.

Accanto ai fondamenti della meccanica quantistica, nel libro sono esposte anche numerose applicazioni, in misura notevolmente maggiore di quanto non si faccia usualmente nei corsi generali di meccanica quantistica. Non abbiamo considerato soltanto quelle questioni il cui studio avrebbe richiesto necessariamente anche un'analisi dettagliata dei dati sperimentali, ciò che inevitabilmente sarebbe uscito dall'ambito del libro.

Nel trattare i problemi concreti abbiamo teso sempre alla maggiore completezza. Abbiamo ritenuto perciò superflui i riferimenti ai lavori originali, limitandoci a indicarne gli autori.

Come nei volumi precedenti, ci siamo sforzati di esporre le questioni generali in modo da rendere piú chiaro possibile il contenuto fisico della teoria per costruire sulle sue basi l'apparato matematico. Ciò appare in modo particolare nei primi paragrafi del libro dedicati alla spiegazione delle proprietà generali degli operatiori quantistici. Contrariamente allo schema di esposizione usualmente adottato, che parte dai teoremi matematici sugli operatori lineari, noi deduciamo le proprietà matematiche richieste agli operatori e alle autofunzioni partendo dall'impostazione fisica del problema.

Non si può non notare che in molti corsi di meccanica quantistica l'esposizione è resa sostanzialmente piú complicata rispetto ai lavori originali. Benché tali complessità vengano giustificate solitamente con motivi di generalità e di rigore, a un attento esame è facile vedere che sia l'uno che l'altra, in realtà, sono spesso illusori a un punto tale che una parte notevole di teoremi « rigorosi » è falsa. Poiché una tale complessità di esposizione appare a noi del tutto ingiustificata, abbiamo cercato, al contrario, di semplificare il piú possibile e in molte cose ci siamo rifatti ai lavori originali.

Alcune nozioni veramente matematiche sono riportate alla fine del libro sotto forma di Appendice matematica *in modo da non interrompere, per quanto possibile, l'esposizione nel testo con digressioni di calcolo. Questa appendice risponde ugualmente a scopi di consultazione.*

Mosca, maggio 1947

L. D. Landau e E. M. Lifšic

Alcune notazioni

Per distinguere gli operatori si usa l'accento circonflesso: $\hat{f}$
Gli elementi di volume sono indicati: dello spazio con dV, dello spazio delle configurazioni con dq, dello spazio degli impulsi con d^3p
Elementi di matrice di una grandezza f (vedi definizione alla pag. 50): f_{nm}o $\langle n \mid f \mid m \rangle$
Frequenze delle transizioni: $\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar$
Commutatore di due operatori: $\{\hat{f}, \hat{g}\} = \hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f}$
Hamiltoniano: $\hat{H}$
Sfasamenti delle funzioni d'onda: δ_l
Unità atomiche e coulombiane: vedi definizione alla pag. 151
Prodotto vettoriale di due vettori: **[ab]**
Prodotto scalare: **ab** o **(ab)**
Gli indici vettoriali e tensoriali si denotano con le lettere latine: i, k, l Tensore unità antisimmetrico: e_{ikl}

I rimandi a paragrafi e formule di altri volumi del presente Corso si riferiscono a:
L. D. Landau e E. M. Lifšic, vol I, *Meccanica*, Editori Riuniti Edizioni Mir, 1975
L. D. Landau e E. M. Lifšic, vol. II, *Teoria dei campi*, Editori Riuniti Edizioni Mir, 1975
L. D. Landau e E. M. Lifšic, vol. IV, *Teoria quantistica relativistica*, Editori Riuniti Edizioni Mir, 1976.

Capitolo I

CONCETTI FONDAMENTALI DELLA MECCANICA QUANTISTICA

§ 1. *Principio di indeterminazione*

La meccanica e l'elettrodinamica classiche conducono, se si tenta di applicarle alla spiegazione dei fenomeni atomici, a dei risultati in netta contraddizione con l'esperienza. Questa contraddizione diventa piú palese ancora quando si applica l'elettrodinamica ordinaria a un modello di atomo in cui gli elettroni si muovono attorno al nucleo secondo orbite classiche. In tale movimento, come anche in ogni movimento accelerato di cariche elettriche, gli elettroni dovrebbero irradiare con continuità onde elettromagnetiche. Irradiando essi perderebbero la loro energia e finirebbero per cadere sul nucleo; secondo l'elettrodinamica classica, l'atomo sarebbe quindi instabile, e questo non corrisponde affatto alla realtà.

Una contraddizione cosí profonda fra teoria ed esperienza prova che la costruzione di una teoria applicabile ai fenomeni atomici — fenomeni in cui intervengono particelle di massa molto piccola in regioni dello spazio molto piccole — richiede un cambiamento radicale nelle concezioni e nelle leggi classiche fondamentali.

Per mettere in luce questi cambiamenti, è opportuno prendere come punto di partenza il fenomeno sperimentalmente osservato che si chiama diffrazione degli elettroni[1]). Risulta che, se si fa passare un fascio omogeneo di elettroni attraverso un cristallo, si osserva nel fascio trasmesso una figura di massimi e minimi di intensità alternati completamente analoga alla figura di diffrazione che si osserva nella diffrazione delle onde elettromagnetiche. Cosí, in certe condizioni, si rivelano nel comportamento delle particelle materiali — gli elettroni — aspetti propri dei processi ondulatori.

Quanto questo fenomeno sia in profonda contraddizione con le concezioni usuali sul movimento si vede nel modo migliore dal seguente esperimento mentale, che rappresenta un'idealizzazione

[1]) Il fenomeno della diffrazione degli elettroni è stato scoperto, in realtà, dopo l'avvento della meccanica quantistica. Nella nostra esposizione, però, non seguiremo il filo dell'evoluzione storica della teoria, ma ci sforzeremo di esporre il materiale in modo tale da mostrare con massima evidenza in che maniera i principi fondamentali della meccanica quantistica sono legati ai fenomeni sperimentalmente osservati.

dell'esperienza di diffrazione degli elettroni attraverso un cristallo. Immaginiamo uno schermo che non si lasci attraversare dagli elettroni e nel quale sono praticati due fori. Osservando il passaggio di un fascio di elettroni[1]) attraverso uno dei fori, l'altro essendo chiuso, otteniamo su uno schermo continuo posto dietro il foro una certa figura di distribuzione dell'intensità; analogamente, aprendo il secondo foro e chiudendo il primo, otteniamo una certa altra figura. Osservando invece il passaggio del fascio attraverso entrambi i fori simultaneamente, dovremmo aspettarci, basandoci sulle concezioni usuali, una figura risultante dalla semplice sovrapposizione delle due figure precedenti: ciascun elettrone, descrivendo la sua traiettoria, passa attraverso uno dei fori senza influire minimamente sugli elettroni passanti attraverso l'altro foro. Il fenomeno di diffrazione degli elettroni mostra, tuttavia, che in realtà si ottiene una figura di diffrazione che, in seguito agli effetti d'interferenza, non si riduce affatto alla somma delle figure date da ciascun foro separatamente. È chiaro che questo risultato non può essere in alcun modo messo in accordo con le concezioni del movimento degli elettroni su una traiettoria.

In tal modo, la meccanica che regge i fenomeni atomici — la cosiddetta *meccanica quantistica* o *ondulatoria* — deve essere fondata su concezioni del movimento che siano essenzialmente diverse dalle concezioni della meccanica classica. Nella meccanica quantistica il concetto di traiettoria della particella non esiste, ciò che trova sua espressione nel cosiddetto *principio di indeterminazione*, uno dei princípi basilari della meccanica quantistica, scoperto da *W. Heisenberg* nel 1927[2]).

Rifiutando le concezioni usuali della meccanica classica, il principio di indeterminazione possiede, diciamo, un contenuto negativo. È naturale che questo principio di per se stesso è insufficiente per servire di base a una nuova meccanica delle particelle. Una tale teoria deve fondarsi, su certe asserzioni positive, che verranno considerate piú avanti (§ 2). Nondimeno, per formulare queste asserzioni occorre prima chiarire il carattere dell'impostazione dei problemi che stanno di fronte alla meccanica quantistica. A questo scopo soffermiamoci soprattutto sul carattere particolare della relazione esistente tra la meccanica quantistica e la meccanica classica.

Una teoria piú generale può essere di solito formulata in modo logicamente chiuso, indipendentemente da una teoria meno generale che ne è un caso limite. Cosí, la meccanica relativistica può essere

---

[1]) Il fascio è supposto cosí rarefatto che l'interazione delle particelle in esso non ha importanza alcuna.

[2]) È interessante osservare che l'apparato matematico completo della meccanica quantistica è stato creato da *W. Heisenberg* e *E. Schrödinger* nel 1925-26 prima della scoperta del principio di indeterminazione che rivela il contenuto fisico di questo apparato.

eretta sulle basi di princípi fondamentali suoi propri senza riferimento alcuno alla meccanica newtoniana. Quanto alla formulazione dei princípi fondamentali della meccanica quantistica, essa è invece intrinsecamente impossibile senza l'inclusione della meccanica classica.

L'assenza di una traiettoria determinata per l'elettrone[1]) lo priva parimenti di qualsiasi altra caratteristica dinamica[2]). È chiaro quindi che per un sistema formato esclusivamente da oggetti quantistici non si potrebbe costruire affatto una meccanica logicamente chiusa. La possibilità di descrizione quantitativa del movimento di un elettrone richiede al tempo stesso l'esistenza di oggetti fisici che obbediscano con precisione sufficiente alla meccanica classica. Se un elettrone entra in interazione con un « oggetto classico », lo stato di quest'ultimo, in generale, cambia. Il carattere e la grandezza di questo cambiamento dipendono dallo stato dell'elettrone e possono quindi servirgli di caratteristica quantitativa.

Pertanto l'« oggetto classico » è comunemente detto « strumento » e si parla del suo processo di interazione con l'elettrone come di una « misura ». Occorre tuttavia precisare che con questo non si suppone affatto un processo di « misura » cui partecipa un osservatore fisico. Per processo di misura nella meccanica quantistica si intende qualsiasi processo di interazione fra oggetto classico e oggetto quantistico che avvenga, a prescindere e indipendentemente da un osservatore qualsiasi. Si deve a *N. Bohr* la precisazione del significato profondo che il concetto di misura ha in meccanica quantistica.

Abbiamo definito lo strumento come un oggetto fisico che obbedisce con precisione sufficiente alla meccanica classica. Tale è, per esempio, un corpo dotato di massa assai grande. Ma non si deve pensare che la macroscopicità sia necessariamente una proprietà dello strumento. In determinate condizioni, un oggetto microscopico può anche fungere da strumento, in quanto la locuzione « con precisione sufficiente » dipende dal problema che si è posto concretamente. Cosí, il moto di un elettrone nella camera di Wilson viene osservato dalla traccia di nebbia che esso lascia e il cui spessore è grande in confronto alle dimensioni atomiche; dato un tale grado di precisione cosí basso nella determinazione della traiettoria, l'elettrone è un oggetto perfettamente classico.

In tal modo, la meccanica quantistica occupa una posizione assai particolare nell'ambito delle teorie fisiche: essa contiene la

---

[1]) In questo paragrafo e nei paragrafi seguenti parleremo per brevità di elettrone alludendo in generale a qualsiasi oggetto quantistico, cioè ad una particella o un sistema di particelle che obbediscano alla meccanica quantistica e non a quella classica.

[2]) Si tratta di grandezze che caratterizzano il moto dell'elettrone e non di grandezze (parametri) che caratterizzano l'elettrone come particella (carica, massa).

meccanica classica come caso limite, e al tempo stesso, ha bisogno di questo caso limite per la sua stessa fondazione.

Siamo ora in grado di formulare l'impostazione del problema della meccanica quantistica. L'impostazione tipica del problema consiste nel prevedere il risultato di una nuova misura a partire dal risultato noto delle misure precedenti. Inoltre, come vedremo in seguito, la meccanica quantistica limita, in generale, in confronto alla meccanica classica, la scelta dei valori che possono prendere le diverse grandezze fisiche (l'energia, per esempio), cioè i valori che si possono ottenere misurando una grandezza considerata. L'apparato della meccanica quantistica deve permettere di determinare questi valori ammissibili.

Il processo di misura possiede nella meccanica quantistica una proprietà essenziale: esso influisce sempre sull'elettrone, oggetto della misura, e questa influenza, in linea di principio, non può essere resa per una data precisione di misura arbitrariamente debole. Piú precisa è la misura, piú forte è l'influenza da essa esercitata, e soltanto nelle misure di precisione molto bassa l'influenza sull'oggetto di misura può essere debole. Questa proprietà delle misure è dovuta logicamente al fatto che le caratteristiche dinamiche dell'elettrone non si manifestano che come risultato della misura stessa; è ovvio che se l'influenza del processo di misura su un oggetto potesse essere resa arbitrariamente debole, ciò significherebbe che la grandezza misurata ha di per se stessa un valore intrinseco, indipendente dalla misura.

Tra i vari processi, quello di misura delle coordinate dell'elettrone è di importanza fondamentale. Nei limiti in cui sussiste la meccanica quantistica, si può sempre eseguire la misura[1]) delle coordinate dell'elettrone con la precisione voluta.

Supponiamo che entro intervalli determinati di tempo Δt siano eseguite le misure successive delle coordinate dell'elettrone. In generale, i loro risultati non verranno materializzati con una curva piana. Al contrario, quanto maggiore è la precisione nell'esecuzione della misura tanto maggiore è il carattere caotico e casuale dei risultati, data l'assenza di una traiettoria per l'elettrone. Una traiettoria piú o meno continua si ottiene soltanto se si misurano le coordinate dell'elettrone con un basso grado di precisione, come, per esempio, quando si considera la condensazione di goccioline di vapore nella camera di Wilson.

Se invece, lasciando invariata la precisione delle misure, si riducono gli intervalli Δt tra le misure stesse, allora misure vicine daranno, beninteso, valori vicini delle coordinate. Tuttavia, i risul-

---

[1]) Sottolineiamo ancora una volta che per « misura eseguita » intendiamo un'interazione dell'elettrone con uno « strumento » classico senza supporre affatto la presenza di un osservatore.

tati di una serie di misure successive, benché siano localizzati in una piccola regione dello spazio, saranno dispersi in questa regione in modo assolutamente caotico senza appartenere affatto ad una linea continua. In particolare, facendo tendere Δt a zero, i risultati di misure vicine non tenderanno affatto a disporsi su una retta.

Questa ultima circostanza prova che nella meccanica quantistica non esiste il concetto di velocità di una particella nel senso classico di questo termine, cioè come limite al quale tende il quoziente della differenza delle coordinate in due istanti per l'intervallo Δt tra questi istanti. Tuttavia, come vedremo in seguito, si può dare anche nella meccanica quantistica una definizione dotata di senso di velocità di una particella ad un dato istante che nel passaggio alla meccanica classica si trasforma nella definizione di velocità classica.

Mentre nella meccanica classica una particella possiede, ad ogni istante, coordinate e velocità determinate, le cose stanno diversamente nella meccanica quantistica. Se, in seguito ad una misura, l'elettrone si è visto assegnare coordinate determinate, esso allora non ha, in generale, nessuna velocità determinata. Viceversa, se è dotato di una velocità determinata, l'elettrone non potrà avere una posizione determinata nello spazio. Infatti, l'esistenza simultanea ad ogni istante delle coordinate e della velocità significherebbe l'esistenza di una traiettoria determinata che l'elettrone non ha. Di conseguenza, nella meccanica quantistica le coordinate e la velocità dell'elettrone sono grandezze che non possono essere misurate con precisione allo stesso istante, cioè non possono avere simultaneamente valori determinati. Si può dire che le coordinate e la velocità dell'elettrone sono grandezze esistenti non simultaneamente. Introdurremo in seguito una relazione quantitativa che fornisce la possibilità di una misura non precisa delle coordinate e della velocità allo stesso istante.

La descrizione completa dello stato di un sistema fisico viene realizzata nella meccanica classica assegnando, ad un dato istante, tutte le sue coordinate e le velocità; a partire da questi dati iniziali, le equazioni del moto determinano completamente il comportamento del sistema in tutti gli istanti successivi. Nella meccanica quantistica una tale descrizione è impossibile in linea di principio perché le coordinate e le velocità corrispondenti non esistono simultaneamente. Perciò la descrizione dello stato di un sistema quantistico viene realizzata operando con un numero minore di grandezze che nella meccanica classica, cioè è meno dettagliata che la descrizione classica.

Ne deriva una conseguenza molto importante per il carattere delle previsioni che si fanno nella meccanica quantistica. Mentre la descrizione classica è sufficiente per predire con precisione completa il moto di un sistema meccanico nel futuro, la descrizione meno dettagliata nella meccanica quantistica non può, evidentemente, essere a ciò sufficiente. Ciò significa che se l'elettrone si trova in

uno stato descritto nel modo piú completo possibile, nondimeno il suo comportamento agli istanti successivi non è essenzialmente univoco. La meccanica quantistica non può quindi fare previsioni strettamente rigorose sul comportamento futuro dell'elettrone. Dato uno stato iniziale dell'elettrone, una misura ulteriore può fornire risultati diversi. Il compito della meccanica quantistica è soltanto di determinare la probabilità di avere uno o un altro risultato di una misura. In alcuni casi, beninteso, la probabilità di ottenere un risultato determinato di misura può essere uguale all'unità, cioè condurre a una certezza, in modo che il risultato della misura considerata sarà univoco.

Tutti i processi di misura nella meccanica quantistica si possono dividere in due categorie. Nell'una, che abbraccia la maggior parte delle misure, entrano i processi di misura che per nessun stato del sistema conducono con certezza a un risultato univoco. Nell'altra categoria, invece, entrano i processi di misura per ogni risultato dei quali esiste uno stato nel quale la misura conduce con certezza a questo risultato. Sono precisamente questi ultimi processi di misura, che possono essere chiamati *prevedibili*, ad avere un'importanza fondamentale nella meccanica quantistica. Le caratteristiche quantitative di uno stato determinate da tali misure costituiscono quelle che nella meccanica quantistica si chiamano grandezze fisiche. Se in uno stato la misura dà con certezza un risultato univoco, si dirà che in questo stato la grandezza fisica corrispondente ha un valore determinato. Nella nostra esposizione intenderemo dappertutto l'espressione «grandezza fisica» proprio nel senso suindicato.

Vedremo in seguito piú di una volta che nella meccanica quantistica è tutt'altro che vero che ogni insieme di grandezze fisiche possa essere misurato contemporaneamente, cioè che possa avere contemporaneamente valori determinati (abbiamo già dato l'esempio della velocità e delle coordinate dell'elettrone).

Sono di grande importanza nella meccanica quantistica gli insiemi di grandezze fisiche che posseggono le seguenti proprietà: queste grandezze sono contemporaneamente misurabili e se, per di piú, hanno contemporaneamente valori determinati, nessun'altra grandezza fisica (che non sia una loro funzione) può avere ormai in questo stato valori determinati. Di questi insiemi di grandezze fisiche parleremo come se fossero *insiemi completi*.

Ogni descrizione dello stato di un elettrone appare come risultato di un processo di misura. Possiamo ora precisare cosa si intende nella meccanica quantistica per descrizione completa. Gli stati descritti in modo completo provengono dalla misura simultanea di un insieme completo di grandezze fisiche. Partendo dai risultati di una tale misura è possibile, in particolare, determinare la probabilità dei risultati di ogni misura successiva indipendentemente da tutto ciò che l'elettrone ha subíto anteriormente alla prima misura.

Nel seguito per stati di un sistema quantistico intenderemo dappertutto (eccezione fatta per il § 14) proprio gli stati descritti in modo completo.

§ 2. *Principio di sovrapposizione*

Il mutamento radicale delle concezioni fisiche del moto nella meccanica quantistica in confronto alla meccanica classica richiede, ovviamente, un mutamento altrettanto radicale dell'apparato matematico della teoria. Quindi, sorge anzitutto il problema del modo di descrizione dello stato nella meccanica quantistica.

Conveniamo di denotare con q l'insieme delle coordinate di un sistema quantistico e con dq il prodotto dei differenziali di queste coordinate (detto elemento di volume dello *spazio delle configurazioni* del sistema); dq coincide per una particella singola con l'elemento di volume dV dello spazio ordinario.

L'apparato matematico della meccanica quantistica si fonda sulla proposizione che lo stato di un sistema può essere descritto da una determinata funzione (in generale complessa) $\Psi(q)$ delle coordinate; il quadrato del modulo di questa funzione definisce la distribuzione delle probabilità dei valori delle coordinate: $|\Psi|^2 dq$ è la probabilità che una misura eseguita sul sistema dia valori delle coordinate contenuti nell'elemento dq dello spazio delle configurazioni. La funzione Ψ è detta *funzione d'onda* del sistema[1]).

La conoscenza delle funzioni d'onda permette, in linea di massima, di calcolare le probabilità dei diversi risultati, nonché di ogni misura (non necessariamente delle coordinate). Inoltre, tutte queste probabilità sono determinate da espressioni bilineari in Ψ e Ψ^*. La forma piú generale di tali espressioni è

$$\int\int \Psi(q)\,\Psi^*(q')\,\varphi(q, q')\,dq\,dq', \tag{2,1}$$

dove la funzione $\varphi(q, q')$ dipende dal tipo e dal risultato della misura, e l'integrazione è estesa su tutto lo spazio delle configurazioni. La stessa probabilità $\Psi\Psi^*$ dei vari valori delle coordinate è un'espressione di questo tipo[2]).

Col trascorrere del tempo, lo stato del sistema, e con esso anche la funzione d'onda, generalmente varia. In questo senso, si può considerare la funzione d'onda come una funzione anche del tempo. Se la funzione d'onda è nota in un certo istante iniziale, essa sarà, secondo il concetto stesso di descrizione completa dello stato, ugualmente definita in tutti gli istanti successivi. La dipendenza effettiva

---

[1]) Essa è stata introdotta per la prima volta nella meccanica quantistica da *E. Schrödinger* nel 1926.

[2]) Essa si ottiene dalla (2,1) per $\varphi(q, q') = \delta(q - q_0)\,\delta(q' - q_0)$, dove δ è la funzione delta che sarà definita nel § 5; con q_0 si indica il valore della coordinata di cui si cerca la probabilità.

della funzione d'onda dal tempo è determinata da equazioni che verranno dedotte piú avanti.

La somma delle probabilità di tutti i valori possibili delle coordinate del sistema deve, per definizione, essere uguale ad uno. È necessario quindi che il risultato dell'integrazione di $|\Psi|^2$ sull'intero spazio delle configurazioni sia uguale ad uno:

$$\int |\Psi|^2 dq = 1. \tag{2,2}$$

Questa uguaglianza rappresenta la cosiddetta *condizione di normalizzazione* delle funzioni d'onda. Se l'integrale di $|\Psi|^2$ converge, si può sempre, mediante una scelta opportuna di un coefficiente costante, normalizzare la funzione Ψ. In seguito vedremo però che l'integrale di $|\Psi|^2$ può divergere, e allora Ψ non può essere normalizzata mediante la condizione (2,2). In tali casi, $|\Psi|^2$ non determina, ovviamente, i valori assoluti della probabilità delle coordinate: il rapporto dei quadrati di $|\Psi|^2$ in due differenti punti dello spazio delle configurazioni determina la probabilità relativa dei corrispondenti valori delle coordinate.

Poiché tutte le grandezze calcolate mediante la funzione d'onda e aventi un senso fisico diretto hanno la forma (2,1), dove Ψ è moltiplicata per Ψ^*, è ovvio che la funzione d'onda normalizzata è definita a meno di un fattore *di fase* costante del tipo $e^{i\alpha}$, dove α è un numero reale qualsiasi. Questa assenza di univocità è di principio e non può essere eliminata; tuttavia, essa non è essenziale, perché non influisce su nessun risultato fisico.

La base del contenuto positivo della meccanica quantistica è costituito da una serie di affermazioni relative alle seguenti proprietà della funzione d'onda.

Supponiamo che nello stato con funzione $\Psi_1(q)$ una misura porti con certezza a un risultato determinato (risultato 1), e nello stato $\Psi_2(q)$ al risultato 2. Si ammette allora che ogni combinazione lineare di Ψ_1 e Ψ_2, cioè ogni funzione della forma $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ (c_1 e c_2 sono costanti), descriva uno stato in cui la stessa misura dà o il risultato 1, o il risultato 2. Si può affermare, inoltre, che se si conosce la dipendenza degli stati dal tempo, che per il primo caso è data dalla funzione $\Psi_1(q, t)$ e per il secondo caso da $\Psi_2(q, t)$, allora qualsiasi combinazione lineare di queste funzioni dà ugualmente una dipendenza possibile di uno stato dal tempo.

Queste affermazioni costituiscono il contenuto del cosiddetto *principio di sovrapposizione degli stati*, il principio positivo fondamentale della meccanica quantistica. In particolare, da esso segue direttamente che tutte le equazioni cui soddisfano le funzioni d'onda debbono essere lineari rispetto a Ψ.

Consideriamo un sistema composto di due parti, e supponiamo che lo stato di questo sistema sia dato in maniera tale che ciascuna

delle sue parti sia descritta in modo completo.[1]) Si può affermare allora che le probabilità delle coordinate q_1 della prima parte sono indipendenti dalle probabilità delle coordinate q_2 della seconda parte, e perciò la distribuzione delle probabilità per il sistema in totale deve essere uguale al prodotto delle probabilità di tutte le sue parti. Ciò significa che la funzione d'onda $\Psi_{12}(q_1, q_2)$ del sistema può essere rappresentata sotto forma di prodotto delle funzioni d'onda $\Psi_1(q_1)$ e $\Psi_2(q_2)$ delle sue parti:

$$\Psi_{12}(q_1, q_2) = \Psi_1(q_1)\,\Psi_2(q_2). \tag{2,3}$$

Se le due parti non interagiscono tra di loro una tale relazione tra le funzioni d'onda del sistema e delle sue parti si conserverà anche negli istanti successivi:

$$\Psi_{12}(q_1, q_2, t) = \Psi_1(q_1, t)\,\Psi_2(q_2, t). \tag{2,4}$$

§ 3. *Operatori*

Consideriamo una grandezza fisica f che caratterizza lo stato di un sistema quantistico. A rigore, nelle considerazioni che seguono dovremmo considerare non una sola grandezza, bensí tutto un insieme completo. Tuttavia, questo fatto non porta a sostanziali cambiamenti, e per brevità parleremo in seguito di una sola grandezza fisica.

I valori che una grandezza fisica può assumere si chiamano in meccanica quantistica i suoi *autovalori*, e si parla del loro insieme come dello *spettro* degli autovalori di questa grandezza. In meccanica classica le grandezze assumono in generale una successione continua di valori. In meccanica quantistica esistono ugualmente grandezze fisiche (le coordinate per esempio) i cui autovalori costituiscono una successione continua; si parla allora di *spettro continuo* degli autovalori. Accanto a tali grandezze, in meccanica quantistica esistono anche grandezze i cui autovalori formano un insieme discreto; si parla allora di *spettro discreto*.

Per semplicità, supporremo dapprima che la grandezza considerata f abbia uno spettro discreto; il caso dello spettro continuo sarà esaminato nel § 5. Indichiamo con f_n gli autovalori della grandezza f (l'indice n prende i valori 0, 1, 2, 3 . . .). Indichiamo con Ψ_n la funzione d'onda del sistema nello stato in cui la grandezza f ha il valore f_n. Le funzioni d'onda Ψ_n sono dette *autofunzioni*

---

[1]) È ovvio che con ciò si ha anche la descrizione completa dello stato dell'intero sistema. Sottolineiamo però che l'affermazione inversa non è affatto vera: la descrizione completa dello stato dell'intero sistema non determina ancora, in generale, in modo completo gli stati delle sue singole parti (vedi anche § 14).

della grandezza fisica data f. Ciascuna di queste funzioni è supposta normalizzata in modo che

$$\int |\Psi_n|^2 dq = 1. \tag{3,1}$$

Se il sistema si trova in uno stato arbitrario con una funzione d'onda Ψ, la misura della grandezza f darà allora come risultato uno degli autovalori f_n. In conformità al principio di sovrapposizione, si può affermare che la funzione d'onda Ψ deve essere una combinazione lineare delle autofunzioni Ψ_n corrispondenti ai valori f_n che possono presentarsi con probabilità non nulla allorché la misura è stata effettuata sul sistema nello stato considerato. Perciò, nel caso generale di uno stato arbitrario, la funzione Ψ può essere rappresentata mediante uno sviluppo

$$\Psi = \sum_n a_n \Psi_n, \tag{3,2}$$

dove la sommatoria è estesa a tutti gli n, e le a_n sono dei coefficienti costanti.

Siamo giunti dunque alla conclusione che ogni funzione d'onda può essere sviluppata in serie di autofunzioni di ogni grandezza fisica. Un sistema di funzioni, in termini delle quali è possibile tale sviluppo, è detto *sistema di funzioni completo.*

Lo sviluppo (3,2) permette di determinare la probabilità di ottenere (mediante una misura), per il sistema nello stato con funzione d'onda Ψ, questo o quel valore f_n della grandezza f. Infatti, secondo quanto è stato detto nel paragrafo precedente, queste probabilità debbono essere determinate da certe espressioni bilineari in Ψ e Ψ^*, e debbono essere quindi bilineari in a_n e a_n^*. Inoltre, queste espressioni debbono essere ovviamente positive. Infine, la probabilità del valore f_n deve essere uguale ad uno se il sistema si trova nello stato con funzione d'onda $\Psi = \Psi_n$, e deve essere nulla se nello sviluppo (3,2) della funzione d'onda Ψ manca Ψ_n. L'unica grandezza essenzialmente positiva che soddisfa questa condizione è il quadrato del modulo del coefficiente a_n. Dunque, siamo giunti al risultato che il quadrato del modulo $|a_n|^2$ di ciascun coefficiente dello sviluppo (3,2) determina la probabilità del corrispondente valore f_n della grandezza f nello stato con funzione d'onda Ψ. La somma delle probabilità di tutti i valori possibili f_n deve essere uguale all'unità; in altri termini, si deve avere la relazione

$$\sum_n |a_n|^2 = 1. \tag{3,3}$$

Se la funzione Ψ non fosse normalizzata, la relazione (3,3) non varrebbe. La somma $\sum |a_n|^2$ dovrebbe essere allora determinata da una espressione bilineare in Ψ e Ψ^* e avente il valore uguale

all'unità per Ψ normalizzate. Tale espressione è solamente l'integrale $\int \Psi\Psi^* dq$. Deve quindi avere luogo l'uguaglianza

$$\sum_n a_n a_n^* = \int \Psi\Psi^* \, dq. \tag{3,4}$$

D'altra parte, moltiplicando per Ψ lo sviluppo $\Psi^* = \sum_n a_n^* \Psi_n^*$ della funzione Ψ^* complessa coniugata di Ψ e integrando, otteniamo

$$\int \Psi\Psi^* \, dq = \sum_n a_n^* \int \Psi_n^* \Psi \, dq.$$

Confrontando questa espressione con la (3,4), abbiamo

$$\sum_n a_n a_n^* = \sum_n a_n^* \int \Psi_n^* \Psi \, dq,$$

da cui ricaviamo la seguente formula che determina i coefficienti a_n dello sviluppo della funzione Ψ nelle autofunzioni Ψ_n:

$$a_n = \int \Psi \Psi_n^* dq. \tag{3,5}$$

Sostituendovi la (3,2), otteniamo

$$a_n = \sum_m a_m \int \Psi_m \Psi_n^* \, dq,$$

da cui si vede che le autofunzioni debbono soddisfare le condizioni

$$\int \Psi_m \Psi_n^* \, dq = \delta_{nm}, \tag{3,6}$$

dove $\delta_{nm} = 1$ per $n = m$ e $\delta_{nm} = 0$ per $n \neq m$. Per l'annullarsi degli integrali dei prodotti $\Psi_m \Psi_n^*$ quando $m \neq n$ si parla di mutua *ortogonalità* delle funzioni Ψ_n. L'insieme delle autofunzioni Ψ_n costituisce un sistema completo di funzioni normalizzate e mutuamente ortogonali (dette per brevità funzioni *ortonormali*).

Introduciamo il concetto di *valore medio* $\overline{f}$ della grandezza f in uno stato dato. Conformemente alla definizione ordinaria dei valori medi, definiamo $\overline{f}$ come somma di tutti gli autovalori f_n della grandezza data moltiplicati ciascuno per la corrispondente probabilità $|a_n|^2$:

$$\overline{f} = \sum_n f_n |a_n|^2. \tag{3,7}$$

Scriviamo $\overline{f}$ sotto forma di un'espressione contenente non piú i coefficienti a_n dello sviluppo della funzione Ψ, bensí la funzione Ψ

stessa. Poiché nella (3,7) compaiono i prodotti $a_n a_n^*$, è ovvio che l'espressione cercata deve essere bilineare in Ψ e Ψ^*. Introduciamo un *operatore* matematico, che indicheremo con $\hat{f}$[1]), determinandolo nel modo seguente. Supponiamo che $(\hat{f}\Psi)$ indichi il risultato dell'azione dell'operatore $\hat{f}$ sulla funzione Ψ. Determiniamo $\hat{f}$ in maniera tale che l'integrale del prodotto $(\hat{f}\Psi)$ per la funzione complessa coniugata Ψ^* sia uguale al valore medio $\hat{f}$

$$\bar{f} = \int \Psi^* (\hat{f}\Psi)\, dq. \tag{3,8}$$

È facile vedere che nel caso generale l'operatore $\hat{f}$ rappresenta un certo operatore lineare[2]) integrale. Infatti, utilizzando l'espressione (3,5) per a_n, possiamo riscrivere la definizione (3,7) del valore medio nella forma

$$\bar{f} = \sum_n f_n a_n a_n^* = \int \Psi^* \Big(\sum_n a_n f_n \Psi_n \Big)\, dq.$$

Confrontando con la (3,8), si vede che il risultato dell'azione dell'operatore $\hat{f}$ sulla funzione Ψ assume la forma

$$(\hat{f}\Psi) = \sum_n a_n f_n \Psi_n. \tag{3,9}$$

Sostituendovi l'espressione (3,5) per a_n, troveremo che $\hat{f}$ è un operatore integrale del tipo

$$(\hat{f}\Psi) = \int K(q, q')\, \Psi(q')\, dq', \tag{3,10}$$

dove la funzione $K(q, q')$ (detta nucleo dell'operatore) è

$$K(q, q') = \sum_n f_n \Psi_n^*(q')\, \Psi_n(q). \tag{3,11}$$

In tal modo, a ciascuna grandezza fisica nella meccanica quantistica vien fatto corrispondere un operatore lineare determinato.

Dalla (3,9) si vede che se la funzione Ψ è una delle autofunzioni Ψ_n (in modo che tutti gli a_n, tranne uno, siano nulli), l'azione dell'operatore $\hat{f}$ su di essa ha come risultato semplicemente la moltipli-

---

[1]) Conveniamo di indicare ovunque gli operatori mediante lettere con l'accento circonflesso.

[2]) Un operatore si dice lineare se gode delle seguenti proprietà; $\hat{f}(\Psi_1 + \Psi_2) = \hat{f}\Psi_1 + \hat{f}\Psi_2$, $\hat{f}(a\Psi) = a\hat{f}\Psi$, dove Ψ_1 e Ψ_2 sono funzioni arbitrarie, e a è una costante qualsiasi.

cazione per il corrispondente autovalore f_n[1]):

$$\hat{f}\Psi_n = f_n \Psi_n. \tag{3,12}$$

Le autofunzioni della grandezza fisica data f sono quindi le soluzioni dell'equazione

$$\hat{f}\Psi = f\Psi,$$

dove f è una costante, mentre gli autovalori sono i valori della costante f per i quali l'equazione scritta ha soluzioni che soddisfano le condizioni richieste. Come vedremo piú avanti, la forma degli operatori per diverse grandezze fisiche può essere determinata attraverso considerazioni fisiche dirette, e la proprietà indicata degli operatori permette di trovare le autofunzioni e gli autovalori mediante la soluzione delle equazioni $\hat{f}\Psi = f\Psi$.

Sia gli autovalori di una grandezza fisica reale che i suoi valori medi in qualsiasi stato sono ugualmente reali. Questa circostanza pone determinate limitazioni alle proprietà degli operatori. Eguagliando la (3,8) alla sua espressione complessa coniugata, otteniamo la relazione

$$\int \Psi^* (\hat{f}\Psi)\, dq = \int \Psi (\hat{f}^*\Psi^*)\, dq, \tag{3,13}$$

dove $\hat{f}^*$ è l'operatore complesso coniugato di $\hat{f}$[2]). Per un operatore lineare arbitrario tale relazione non vale, in generale, perché essa rappresenta una certa restrizione imposta alla possibile forma degli operatori $\hat{f}$. Per un operatore arbitrario $\hat{f}$ si può scrivere il suo operatore *trasposto* $\tilde{\hat{f}}$ definito in maniera tale che

$$\int \Phi (\hat{f}\Psi)\, dq = \int \Psi (\tilde{\hat{f}}\Phi)\, dq, \tag{3,14}$$

dove Ψ, Φ sono due funzioni differenti. Se si prende per Φ la funzione Ψ^* coniugata di Ψ, dal confronto con la (3,13) risulta che deve essere

$$\tilde{\hat{f}} = \hat{f}^*. \tag{3,15}$$

Gli operatori che soddisfano questa condizione si chiamano operatori *hermitiani*[3]). Dunque, gli operatori che, nell'apparato matematico della meccanica quantistica, corrispondono a grandezze fisiche reali debbono essere hermitiani.

---

[1]) In seguito, a meno che non sorgano equivoci, noi ometteremo le parentesi nell'espressione $(f\Psi)$ supponendo che l'operatore agisca sull'espressione che lo segue.

[2]) Per definizione, se per l'operatore $\hat{f}$ si ha $\hat{f}\Psi = \varphi$, l'operatore complesso coniugato $\hat{f}^*$ sarà l'operatore per cui $\hat{f}^*\psi^* = \varphi^*$

[3]) Perché un operatore lineare integrale della forma (3,10) sia hermitiano è necessario che il nucleo dell'operatore sia tale che $K(q, q') = K^*(q', q)$.

Formalmente si possono considerare anche grandezze fisiche complesse, cioé grandezze i cui autovalori sono complessi. Sia f una tale grandezza. Si può introdurre allora la grandezza complessa coniugata f^* i cui autovalori sono i complessi coniugati degli autovalori di f. Indichiamo con $\hat{f}^+$ l'operatore corrispondente alla grandezza f^*. Tale operatore si dice *aggiunto* dell'operatore $\hat{f}$, e in generale bisogna distinguerlo dall'operatore complesso coniugato $\hat{f}^*$. Infatti, per definizione dell'operatore $\hat{f}^+$, il valore medio della grandezza f^* nello stato Ψ è

$$\overline{f^*} = \int \Psi^* \hat{f}^+ \Psi \, dq.$$

D'altra parte, abbiamo:

$$(\overline{f})^* = \left[\int \Psi^* \hat{f} \Psi \, dq \right]^* = \int \Psi \hat{f}^* \Psi^* \, dq = \int \Psi^* \tilde{\hat{f}}^* \Psi \, dq.$$

Eguagliando le due espressioni, troviamo che

$$\hat{f}^+ = \tilde{\hat{f}}^*, \tag{3,16}$$

da cui risulta chiaramente che $\hat{f}^+$ non coincide, in generale, con $\hat{f}^*$. La condizione (3,15) può essere scritta ora nella forma

$$\hat{f} = \hat{f}^+, \tag{3,17}$$

cioè l'operatore di una grandezza fisica reale coincide con il suo operatore aggiunto (gli operatori hermitiani sono anche detti *autoaggiunti*).

Mostriamo in che modo si può stabilire direttamente la mutua ortogonalità delle autofunzioni di un operatore hermitiano, corrispondenti a differenti autovalori. Siano f_n f_m due differenti autovalori di una grandezza reale f, e Ψ_n, Ψ_m le autofunzioni corrispondenti:

$$f\Psi_n = f_n \Psi_n, \qquad \hat{f}\Psi_m = f_m \Psi_m.$$

Moltiplicando i due membri della prima uguaglianza per Ψ_m^*, e l'uguaglianza complessa coniugata della seconda per Ψ_n, sottraendo quindi membro a membro questi prodotti, otteniamo

$$\Psi_m^* \hat{f} \Psi_n - \Psi_n \hat{f}^* \Psi_m^* = (f_n - f_m) \Psi_n \Psi_m^*.$$

Integriamo i due membri di questa uguaglianza rispetto a dq. Dato che $\hat{f}^* = \tilde{\hat{f}}$, l'integrale del primo membro dell'uguaglianza si annulla in virtú della (3,14), cosicché abbiamo

$$(f_n - f_m) \int \Psi_n \Psi_m^* \, dq = 0,$$

da cui, essendo $f_n \neq f_m$, si deduce la proprietà di ortogonalità voluta delle funzioni Ψ_n e Ψ_m.

Abbiamo sempre parlato finora di una sola grandezza fisica f, mentre si dovrebbe parlare, come è stato sottolineato all'inizio di questo paragrafo, di un sistema completo di grandezze fisiche che possono essere misurate simultaneamente. Avremmo trovato allora che a ciascuna di queste grandezze f, g, ... corrisponde un suo operatore $\hat{f}$, $\hat{g}$, ... Le autofunzioni Ψ_n corrispondono a stati in cui tutte le grandezze considerate hanno valori determinati, cioè corrispondono a insiemi determinati di autovalori f_n, g_n, ... e sono soluzioni compatibili del sistema di equazioni

$$\hat{f}\Psi = f\Psi, \quad \hat{g}\Psi = g\Psi, \ldots$$

§ 4. *Somma e prodotto di operatori*

Se $\hat{f}$ e $\hat{g}$ sono gli operatori corrispondenti a due grandezze fisiche f e g, alla somma $f + g$ corrisponde allora l'operatore $\hat{f} + \hat{g}$. Il significato dell'addizione delle diverse grandezze fisiche in meccanica quantistica è però sostanzialmente differente a seconda che queste grandezze siano misurabili contemporaneamente oppure no. Se le grandezze f e g sono misurabili contemporaneamente, gli operatori $\hat{f}$ e $\hat{g}$ hanno autofunzioni comuni che sono al tempo stesso autofunzioni dell'operatore $\hat{f} + \hat{g}$, e gli autovalori di quest'ultimo operatore sono uguali alle somme $f_n + g_n$.

Se invece le grandezze f e g non possono avere contemporaneamente valori determinati, il senso della loro somma $f + g$ è piú ristretto. In questo caso si può solamente affermare che il valore medio di questa grandezza in uno stato qualsiasi è uguale alla somma dei valori medi di ciascun addendo preso separatamente:

$$\overline{f+g} = \overline{f} + \overline{g}. \tag{4,1}$$

Per quanto riguarda gli autovalori e le autofunzioni dell'operatore $\hat{f} + \hat{g}$, essi non avranno, in generale, alcuna relazione con gli autovalori e con le autofunzioni delle grandezze f e g. È evidente che se gli operatori $\hat{f}$ e $\hat{g}$ sono hermitiani, sarà hermitiano anche l'operatore $\hat{f} + \hat{g}$ e quindi i suoi autovalori saranno reali e rappresenteranno gli autovalori della nuova grandezza $f + g$ cosí definita.

Enunciamo il seguente teorema. Siano f_0, g_0 gli autovalori minimi delle grandezze f e g, e $(f + g)_0$ l'autovalore minimo della grandezza $f + g$. Si può allora affermare che

$$(f+g)_0 \geqslant f_0 + g_0. \tag{4.2}$$

Il segno d'uguaglianza vale se le grandezze f e g sono misurabili simultaneamente. La dimostrazione segue dal fatto evidente che il valore medio di una grandezza è comunque maggiore o uguale al

suo autovalore minimo. Nello stato in cui la grandezza $(f+g)$ ha il valore $(f+g)_0$, abbiamo $\overline{(f+g)} = (f+g)_0$ e, siccome d'altra parte $\overline{(f+g)} = \bar{f} + \bar{g} \geqslant f_0 + g_0$, otteniamo di nuovo la disuguaglianza (4,2).

Supponiamo ora ancora una volta che f e g siano grandezze misurabili simultaneamente. Oltre a quello della loro somma, si può introdurre anche il concetto del loro prodotto come grandezza i cui autovalori sono uguali ai prodotti degli autovalori delle grandezze f e g. È facile vedere che a una tale grandezza corrisponde un operatore la cui azione su una funzione è data dall'azione successiva prima dell'uno e poi dell'altro operatore. Tale operatore si esprime matematicamente come il prodotto degli operatori $\hat{f}$ e $\hat{g}$. Infatti, se Ψ_n sono le autofunzioni comuni degli operatori $\hat{f}$ e $\hat{g}$, si ha

$$\hat{f}\hat{g}\Psi_n = \hat{f}(\hat{g}\Psi_n) = \hat{f}g_n\Psi_n = g_n\hat{f}\Psi_n = g_n f_n \Psi_n$$

(il simbolo $\hat{f}\hat{g}$ indica un operatore la cui azione sulla funzione Ψ consiste nell'azione successiva dapprima dell'operatore $\hat{g}$ sulla funzione Ψ e poi dell'operatore $\hat{f}$ sulla funzione $\hat{g}\Psi$). Analogamente potremmo considerare in luogo dell'operatore $\hat{f}\hat{g}$, l'operatore $\hat{g}\hat{f}$ che si distingue dal primo per l'ordine dei fattori. È evidente che il risultato dell'azione di questi due operatori sulle funzioni Ψ_n sarà *identico*. Ma poiché ogni funzione d'onda Ψ può essere rappresentata sotto forma di una combinazione lineare delle funzioni Ψ_n, ne segue che sarà ugualmente identico il risultato dell'azione degli operatori $\hat{f}\hat{g}$ e $\hat{g}\hat{f}$ su una funzione qualsiasi. Questo fatto può essere espresso dalla uguaglianza simbolica $\hat{f}\hat{g} = \hat{g}\hat{f}$, oppure

$$\hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f} = 0. \tag{4,3}$$

Tali operatori $\hat{f}$ e $\hat{g}$ si chiamano operatori *commutativi*. Siamo giunti dunque a un risultato importante, se due grandezze f e g possono avere simultaneamente valori determinati i loro operatori sono mutuamente commutativi.

Può essere ugualmente dimostrato il teorema inverso (vedi § 11): se gli operatori $\hat{f}$ e $\hat{g}$ sono commutativi, essi ammettono autofunzioni comuni, ciò che fisicamente significa che le grandezze fisiche corrispondenti sono simultaneamente misurabili. La commutatività degli operatori è condizione necessaria e sufficiente perché le grandezze fisiche siano simultaneamente misurabili.

Un caso particolare del prodotto di operatori è un operatore elevato a una certa potenza. Conformemente a quanto abbiamo enunciato, possiamo dedurre che gli autovalori dell'operatore $\hat{f}^p$ (dove p è un numero intero) sono uguali agli autovalori dell'opera-

tore $\hat{f}$ elevati alla stessa p-esima potenza. Si può determinare, in generale, qualsiasi funzione dell'operatore $\varphi(\hat{f})$ come operatore i cui autovalori sono uguali alla stessa funzione $\varphi(f)$ degli autovalori dell'operatore $\hat{f}$. Se la funzione $\varphi(f)$ è sviluppabile in serie di Taylor, l'azione dell'operatore $\varphi(\hat{f})$ si riduce, mediante questo sviluppo, all'azione delle diverse potenze $\hat{f}^p$.

In particolare, l'operatore $\hat{f}^{-1}$ è detto operatore *inverso* dell'operatore $\hat{f}$. È evidente che in seguito all'azione successiva degli operatori $\hat{f}$ ed $\hat{f}^{-1}$ su una funzione qualsiasi, quest'ultima resta invariata, cioè $\hat{f}\hat{f}^{-1} = \hat{f}^{-1}\hat{f}_f = 1$.

Se invece le grandezze f e g non sono simultaneamente misurabili il concetto di prodotto non ha allora il senso sopraddetto. Ciò risulta chiaro già dal fatto che in questo caso l'operatore $\hat{f}\hat{g}$ non sarà hermitiano, e perciò esso non può corrispondere a una grandezza fisica reale. Infatti, per definizione di operatore trasposto, scriviamo

$$\int \Psi \hat{f}\hat{g}\Phi\, dq = \int \Psi \hat{f}(\hat{g}\Phi)\, dq = \int (\hat{g}\Phi)(\tilde{\hat{f}}\Psi)\, dq.$$

L'operatore $\tilde{\hat{f}}$ agisce qui soltanto sulla funzione Ψ, e l'operatore $\hat{g}$ su Φ in modo che sotto il segno d'integrazione vi è semplicemente il prodotto di due funzioni: $\hat{g}\Phi$ e $\tilde{\hat{f}}\Psi$. Applicando ancora una volta la definizione di operatore trasposto, scriviamo

$$\int \Psi \hat{f}\hat{g}\Phi\, dq = \int (\tilde{\hat{f}}\Psi)(\hat{g}\Phi)\, dq = \int \Phi \tilde{\hat{g}}\tilde{\hat{f}}\Psi\, dq.$$

Abbiamo ottenuto quindi un integrale in cui, rispetto a quello iniziale, le funzioni Ψ e Φ si sono scambiate di posto. In altre parole, l'operatore $\tilde{\hat{g}}\tilde{\hat{f}}$ è l'operatore trasposto di $\hat{f}\hat{g}$, e si può scrivere

$$\tilde{\hat{f}}\tilde{\hat{g}} = \tilde{\hat{g}}\tilde{\hat{f}}, \tag{4,4}$$

dove l'operatore trasposto del prodotto $\hat{f}\hat{g}$ è il prodotto degli operatori trasposti scritti nell'ordine inverso. Prendendo i complessi coniugati dei due membri dell'uguaglianza (4,4), troviamo che

$$(\hat{f}\hat{g})^+ = \hat{g}^+\hat{f}^+. \tag{4,5}$$

Se ciascuno degli operatori $\hat{f}$ e $\hat{g}$ è hermitiano si ha allora $(\hat{f}\hat{g})^+ = \hat{g}\hat{f}$. Ne risulta che l'operatore $\hat{f}\hat{g}$ sarà hermitiano a condizione che i fattori $\hat{f}$ e $\hat{g}$ siano commutativi.

Osserviamo che si può ugualmente formare un operatore hermitiano con i prodotti $\hat{f}\hat{g}$ e $\hat{g}\hat{f}$ di due operatori hermitiani non commu-

tativi, e precisamente il loro *prodotto simmetrizzato*

$$\frac{1}{2}(\hat{f}\hat{g}+\hat{g}\hat{f}). \tag{4,6}$$

È facile vedere che la differenza $\hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f}$ è un operatore « antihermitiano » (cioè tale per cui l'operatore trasposto è uguale al suo complesso coniugato preso con segno opposto). Esso può essere reso hermitiano moltiplicandolo per i; in tal modo

$$i(\hat{f}\hat{g}-\hat{g}\hat{f}) \tag{4,7}$$

è anch'esso un operatore hermitiano.

In seguito, per brevità, noi indicheremo con

$$\{\hat{f}, \hat{g}\}=\hat{f}\hat{g}-\hat{g}\hat{f} \tag{4,8}$$

il cosiddetto *commutatore* di operatori. È facile provare che vale la relazione

$$\{\hat{f}\hat{g}, \hat{h}\}=\{\hat{f}, \hat{h}\}\hat{g}+\hat{f}\{\hat{g}, \hat{h}\}, \tag{4,9}$$

Osserviamo che se si ha $\{\hat{f}, \hat{h}\} = 0$ e $\{\hat{g}, \hat{h}\} = 0$, non ne segue, in generale, che $\hat{f}$ e $\hat{g}$ siano commutativi.

§ 5 *Spettro continuo*

Tutte le relazioni dedotte nei §§ 3, 4, che descrivono le proprietà delle autofunzioni dello spettro discreto, si possono generalizzare senza difficoltà al caso di uno spettro continuo di autovalori.

Sia f una grandezza fisica dotata di uno spettro continuo. Indicheremo con la stessa lettera f senza indici i suoi autovalori, e indicheremo con Ψ_f le corrispondenti autofunzioni. Cosí come una funzione d'onda qualsiasi Ψ può essere sviluppata nella serie (3,2) di autofunzioni di una grandezza con spettro discreto, essa può essere sviluppata — questa volta in integrale — secondo un sistema completo di autofunzioni di una grandezza con spettro continuo. Tale sviluppo ha la forma

$$\Psi(q)=\int a_f\Psi_f(q)\,df, \tag{5,1}$$

dove l'integrazione è estesa a tutto l'insieme di valori che può prendere la grandezza f.

Piú complessa che nel caso dello spettro discreto è la questione della normalizzazione delle autofunzioni dello spettro continuo. Noi vedremo ora che la condizione per cui l'integrale del quadrato del modulo della funzione sia uguale a uno sarà qui irrealizzabile. Ci proponiamo allora di normalizzare le funzioni Ψ_f in maniera tale che $|a_f|^2\,df$ rappresenti la probabilità che la grandezza

fisica considerata abbia, nello stato descritto dalla funzione d'onda Ψ, un valore compreso nell'intervallo limitato da f ed $f + df$. Dato che la somma delle probabilità di tutti i valori possibili di f deve essere uguale all'unità, abbiamo

$$\int |a_f|^2 df = 1 \tag{5,2}$$

(analogamente alla relazione (3,3) per lo spettro discreto).

Procedendo esattamente come abbiamo fatto per dedurre la formula (3,5) e utilizzando le stesse considerazioni, scriviamo, da una parte,

$$\int \Psi\Psi^* dq = \int |a_f|^2 df,$$

e, dall'altra,

$$\int \Psi\Psi^* dq = \int\int a_f^* \Psi_f^* \Psi \, df \, dq.$$

Confrontando queste espressioni otteniamo la formula che determina i coefficienti dello sviluppo

$$a_f = \int \Psi(q) \Psi_f^*(q) \, dq, \tag{5,3}$$

perfettamente analoga alla (3,5).

Per dedurre la condizione di normalizzazione, sostituiamo ora la (5,1) nella (5,3):

$$a_f = \int a_{f'} \left(\int \Psi_{f'} \Psi_f^* dq \right) df'.$$

Questa relazione deve valere per a_f arbitrari, e deve essere quindi una identità. A questo scopo è necessario, anzitutto, che il coefficiente di a_f, sotto il segno d'integrazione (cioè l'integrale $\int \Psi_{f'} \Psi_f^* dq$), si annulli per tutti gli $f' \neq f$. Per $f' = f$, questo coefficiente deve diventare infinito (viceversa, l'integrale in df' sarebbe semplicemente nullo). In tal modo, l'integrale $\int \Psi_{f'} \Psi_f^* \, dq$ è una funzione della differenza $f - f'$, che si annulla allorché questa differenza è diversa da zero, e diventa infinita allorché essa è nulla. Indichiamo questa funzione con $\delta(f' - f)$:

$$\int \Psi_{f'} \Psi_f^* \, dq = \delta(f' - f). \tag{5,4}$$

Il modo in cui la funzione $\delta(f' - f)$ diventa infinita per $f' - f = 0$, è determinato dal fatto che deve essere

$$\int \delta(f' - f) \, a_{f'} \, df' = a_f.$$

È ovvio che a questo scopo si deve avere

$$\int \delta(f'-f)\,df' = 1.$$

La funzione cosí definita si chiama *funzione delta*[1]). Scriviamo ancora una volta le formule che la definiscono. Abbiamo

$$\delta(x) = 0 \quad \text{per} \quad x \neq 0, \quad \delta(0) = \infty, \tag{5,5}$$

in modo che

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x)\,dx = 1. \tag{5,6}$$

Come limiti d'integrazione si possono prendere due altri valori qualsiasi tra cui è compreso il punto $x = 0$. Se $f(x)$ è una funzione continua in $x = 0$, si ha

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x)\,f(x)\,dx = f(0). \tag{5,7}$$

In forma piú generale, questa formula si scrive come segue

$$\int \delta(x-a)\,f(x)\,dx = f(a), \tag{5,8}$$

dove la regione d'integrazione include il punto $x = a$, ed $f(x)$ è continua in $x = a$. È ugualmente evidente che la funzione delta è pari, cioè

$$\delta(-x) = \delta(x). \tag{5,9}$$

Infine, scrivendo

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(\alpha x)\,dx = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(y)\,\frac{dy}{|\alpha|} = \frac{1}{|\alpha|},$$

concludiamo che

$$\delta(\alpha x) = \frac{1}{|\alpha|}\,\delta(x), \tag{5,10}$$

dove α è una costante arbitraria.

La formula (5,4) rappresenta la regola di normalizzazione delle autofunzioni dello spettro continuo; essa sostituisce la condizione (3,6) dello spettro discreto. Come si vede, le funzioni Ψ_f e $\Psi_{f'}$, con $f \neq f'$, sono, come prima, ortogonali. Per quanto riguarda gli integrali dei quadrati $|\Psi_f|^2$ delle funzioni dello spettro continuo, essi divergono.

---

[1]) La funzione delta è stata introdotta nella fisica teorica da *P.A.M. Dirac.*

Le funzioni $\Psi_f(q)$ soddisfano inoltre una relazione analoga alla (5,4). Per dedurre questa relazione, sostituendo la (5,3) nella (5,1), abbiamo

$$\Psi(q) = \int \Psi(q') \left(\int \Psi_f^*(q') \Psi_f(q)\, df \right) dq',$$

da cui concludiamo immediatamente che

$$\int \Psi_f^*(q') \Psi_f(q)\, df = \delta(q - q'). \tag{5,11}$$

Una relazione analoga può essere dedotta, beninteso, anche per lo spettro discreto, dove essa avrà la forma

$$\sum_n \Psi_n^*(q') \Psi_n(q) = \delta(q' - q). \tag{5,12}$$

Confrontando la coppia di formule (5,1), (5,4), con la coppia (5,3), (5,11), vediamo che, da una parte, le funzioni $\Psi_f(q)$ realizzano lo sviluppo della funzione $\Psi(q)$ con i coefficienti a_f e, dall'altra, la formula (5,3) può essere considerata come uno sviluppo assolutamente analogo a quello della funzione $a_f \equiv a(f)$ secondo le funzioni $\Psi_f^*(q)$, dove $\Psi(q)$ funge da coefficiente. La funzione $a(f)$, come pure $\Psi(q)$, determina completamente lo stato del sistema; essa si chiama funzione d'onda in *rappresentazione* f (la funzione $\Psi(q)$ è detta funzione d'onda in rappresentazione q). Come $|\Psi(q)|^2$ definisce la probabilità per il sistema di avere le coordinate nell'intervallo dato dq, cosí pure $|a(f)|^2$ determina la probabilità che i valori della grandezza f appartengano all'intervallo dato df. Per quanto riguarda le funzioni $\Psi_f(q)$, esse sono le autofunzioni della grandezza f in rappresentazione q mentre, d'altra parte le loro complesse coniugate $\Psi_f^*(q)$ rappresentano le autofunzioni della coordinata q in rappresentazione f.

Supponiamo che $\varphi(f)$ sia una funzione della grandezza f tale che la corrispondenza tra φ ed f sia biunivoca. Si può considerare allora ciascuna delle funzioni $\Psi_f(q)$ anche come autofunzione della grandezza φ. Tuttavia, è necessario cambiare la normalizzazione di queste funzioni. Infatti, le autofunzioni $\Psi_\varphi(q)$ della grandezza φ debbono essere normalizzate con la condizione

$$\int \Psi_{\varphi(f')} \Psi_{\varphi(f)}^*\, dq = \delta[\varphi(f') - \varphi(f)],$$

mentre le funzioni Ψ_f sono normalizzate con la condizione (5,4). L'argomento della funzione delta si annulla per $f' = f$. Per f' prossimo al f, si ha

$$\varphi(f') - \varphi(f) = \frac{d\varphi(f)}{df}(f' - f).$$

Per la (5,10), possiamo scrivere[1])

$$\delta[\varphi(f')-\varphi(f)]=\frac{1}{\left|\frac{d\varphi(f)}{df}\right|}\,\delta(f'-f). \tag{5,13}$$

Dal confronto con la (5,4) risulta immediatamente che le funzioni Ψ_φ e Ψ_f sono legate dalla relazione

$$\Psi_{\varphi(f)}=\frac{1}{\sqrt{\left|\frac{d\varphi(f)}{df}\right|}}\,\Psi_f. \tag{5,14}$$

Esistono grandezze fisiche che posseggono uno spettro discreto in una certa regione dei loro valori e uno spettro continuo in un'altra regione. È ovvio che tutte le relazioni dedotte in questo paragrafo e nei paragrafi precedenti sono valide per le autofunzioni di tali grandezze. Bisogna soltanto notare che il sistema completo di funzioni è costituito dall'insieme delle autofunzioni di ambedue le parti dello spettro. Perciò lo sviluppo di una funzione d'onda arbitraria secondo le autofunzioni di una tale grandezza si scrive come segue

$$\Psi(q)=\sum_n a_n\Psi_n(q)+\int a_f\Psi_f(q)\,df, \tag{5,15}$$

dove la sommatoria è estesa allo spettro discreto e l'integrazione all'intero spettro continuo.

La coordinata q fornisce un esempio di grandezza dotata di spettro continuo. È facile vedere che il suo operatore corrisponde a una semplice moltiplicazione per q. Infatti, dato che la probabilità dei differenti valori della coordinata è determinata dal quadrato $|\Psi(q)|^2$, il valore medio della coordinata è

$$\bar{q}=\int q\,|\Psi|^2\,dq\equiv\int \Psi_q^*\Psi\,dq.$$

Confrontando questa espressione con la definizione di operatore in conformità alla (3,8), vediamo che[2])

$$\hat{q}=q. \tag{5,16}$$

---

[1]) In generale, se $\varphi(x)$ è una funzione monodroma (ma la sua inversa può non essere monodroma), si ha la formula

$$\delta[\varphi(x)]=\sum_i \frac{1}{|\varphi'(\alpha_i)|}\,\delta(x-\alpha_i), \tag{5,13a}$$

dove α_i sono le radici dell'equazione $\varphi(x)=0$.

[2]) In seguito, per semplificare le notazioni, conveniamo di indicare dappertutto un operatore, che si riduce alla moltiplicazione per una certa grandezza, semplicemente con questa stessa grandezza.

Le autofunzioni di questo operatore debbono essere definite, secondo la regola generale, dall'equazione $q\Psi_{q_0} = q_0\Psi_{q_0}$, dove con q_0 sono indicati i valori concreti della coordinata per distinguerli dalla variabile q. Poiché questa uguaglianza può essere soddisfatta o per $\Psi_{q_0} = 0$ o per $q = q_0$, è ovvio che le autofunzioni che soddisfano la condizione di normalizzazione sono[1])

$$\Psi_{q_0} = \delta(q - q_0). \tag{5,17}$$

§ 6. *Limite clasico*

La meccanica quantistica include in sé la meccanica classica come caso limite. Sorge la domanda: in che modo si realizza questo passaggio limite?

Nella meccanica quantistica l'elettrone è descritto da una funzione d'onda che determina i diversi valori della sua coordinata; per il momento, di questa funzione sappiamo solamente che essa è la soluzione di un'equazione differenziale lineare alle derivate parziali. Nella meccanica classica, l'elettrone è considerato una particella materiale che si muove secondo una traiettoria completamente determinata dalle equazioni del moto. Una relazione in un certo senso analoga a quella esistente tra meccanica quantistica e meccanica classica ha luogo nell'elettrodinamica tra l'ottica ondulatoria e l'ottica geometrica. Nell'ottica ondulatoria le onde elettromagnetiche sono descritte dai vettori campo elettrico e campo magnetico i quali soddisfano un determinato sistema di equazioni differenziali lineari (equazioni di Maxwell). Nell'ottica geometrica, invece, si assume che la luce si propaghi secondo traiettorie determinate, dette raggi. Tale analogia permette di concludere che il passaggio dalla meccanica quantistica al limite costituito dalla meccanica classica si possa effettuare analogamente al passaggio dall'ottica ondulatoria all'ottica geometrica.

Ricordiamo in che modo quest'ultimo passaggio viene realizzato matematicamente (vedi vol. II, *Teoria dei campi*, § 53). Sia u una componente qualsiasi del campo nell'onda elettromagnetica. Essa può essere scritta nella forma $u = ae^{i\varphi}$, dove a è l'ampiezza e φ la fase reale (quest'ultima si chiama iconale in ottica geometrica). Il caso limite dell'ottica geometrica corrisponde a lunghezze d'onda piccole, il che si esprime matematicamente nel fatto che la fase φ subisce una grande variazione su piccole distanze; questo significa,

---

[1]) I coefficienti dello sviluppo di una funzione arbitraria Ψ secondo queste autofunzioni sono $a_{q_0} = \int \Psi(q)\,\delta(q - q_0)\,dq = \Psi(q_0)$. La probabilità dei valori della coordinata nell'intervallo dato dq_0 è, come si deve $|a_{q_0}|^2\,dq_0 = |\Psi(q_0)|^2\,dq_0$.

in particolare, che la fase può essere considerata grande in valore assoluto.

Conformemente a ciò, partiamo dal presupposto che al caso limite della meccanica classica corrispondano in meccanica quantistica funzioni d'onda della forma $\Psi = ak^{i\varphi}$, dove a è una funzione che varia lentamente, e φ prende valori grandi. Come è noto, in meccanica classica la traiettoria delle particelle può essere determinata a partire dal principio variazionale, secondo il quale la cosiddetta azione S di un sistema meccanico deve essere minima (principio di minima azione). In ottica geometrica, invece, il percorso dei raggi è determinato dal cosiddetto principio di Fermat secondo il quale il « cammino ottico » del raggio, cioè la differenza delle sue fasi nei punti finale e iniziale del cammino, deve essere minimo.

Partendo da questa analogia, possiamo affermare che la fase φ della funzione d'onda nel limite classico deve essere proporzionale all'azione meccanica S del sistema fisico considerato, cioè si deve avere S = costante φ. Il coefficiente di proporzionalità si chiama *costante di Planck* e si indica con la lettera $\hbar$[1]). Questa costante ha le dimensioni dell'azione (essendo φ adimensionale) e vale

$$\hbar = 1{,}054 \cdot 10^{-27}\, erg \cdot s.$$

In tal modo, la funzione d'onda di un sistema fisico *quasi-classico* ha la forma

$$\Psi = ae^{iS/\hbar}. \tag{6,1}$$

La costante di Planck assume un'importanza fondamentale in tutti i fenomeni quantistici. La sua grandezza relativa (in confronto con le altre grandezze aventi le stesse dimensioni) determina il « grado di quantizzazione » di questo o di quel sistema fisico. Il passaggio dalla meccanica quantistica alla meccanica classica, caso limite corrispondente alle fasi grandi, può essere formalmente descritto come passagio al limite $\hbar$ per $\to 0$ (analogamente il passaggio dall'ottica ondulatoria all'ottica geometrica corrisponde al passaggio al limite per lunghezze d'onda tendenti a zero, $\lambda \to 0$).

Abbiamo dunque precisato la forma limite della funzione d'onda, ma resta ancora da sapere in che modo essa sia legata con il moto classico secondo una traiettoria. Nel caso generale, il moto descritto dalla funzione d'onda non si riduce affatto al moto secondo una traiettoria determinata. Il suo legame con il moto classico consiste nel fatto che, se a un certo istante iniziale, la funzione d'onda e, di conseguenza, la distribuzione delle probabilità delle coordinate

[1]) Essa è stata introdotta in fisica da M. Planck nel 1900. La costante $\hbar$ che useremo dappertutto in questo volume è, propriamente parlando, la costante di Planck h divisa per 2π (notazione di Dirac).

sono date, questa distribuzione « si sposterà » successivamente nel modo determinato dalle leggi della meccanica classica (per maggiori dettagli su questo problema vedi la fine del § 17).

Per ottenere un moto secondo una traiettoria determinata, bisogna partire da una funzione d'onda particolare che è sensibilmente differente da zero soltanto in una regione molto piccola dello spazio (il cosiddetto *pacchetto d'onda*); si possono far tendere a zero le dimensioni di questa regione insieme con $\hbar$. Si può affermare allora che nel caso quasi-classico il pacchetto d'onda si sposterà nello spazio secondo la traiettoria classica della particella.

Infine, gli operatori della meccanica quantistica debbono ridursi, al limite, semplicemente alla moltiplicazione per la corrispondente grandezza fisica.

§ 7. *Funzione d'onda e processo di misura*

Ritorniamo al processo di misura le cui proprietà sono state qualitativamente esaminate nel § 1, e vediamo in che modo queste proprietà siano legate con l'apparato matematico della meccanica quantistica.

Consideriamo un sistema costituito da due parti: lo strumento classico e l'elettrone (considerato come oggetto quantistico). Il processo di misura consiste nel fatto che queste due parti entrano in interazione, e in seguito a questa lo strumento passa dal suo stato iniziale ad un altro stato; e da questa variazione noi possiamo giudicare lo stato dell'elettrone. Gli stati dello strumento si distinguono per i valori di una grandezza fisica (o di piú grandezze) che lo caratterizzano, ossia per le « indicazioni dello strumento ». Indichiamo convenzionalmente con g questa grandezza e con g_n i suoi autovalori; essendo lo strumento classico, gli autovalori assumono, in generale, un insieme continuo di valori, ma noi supporremo che lo spettro sia discreto, esclusivamente allo scopo di semplificare le formule che seguono. La descrizione dello stato dello strumento viene realizzata dalle funzioni d'onda quasi-classiche che indicheremo con $\Phi_n(\xi)$, dove l'indice n corrisponde all'« indicazione » g_n dello strumento e ξ esprime convenzionalmente l'insieme delle sue coordinate. Il carattere classico dello strumento si rivela nel fatto che, in ogni istante dato, si può affermare con certezza che esso si trova in uno degli stati noti Φ_n con un valore determinato della grandezza g; per un sistema quantistico, una tale affermazione sarebbe, beninteso, erronea.

Supponiamo che $\Phi_0(\xi)$ sia la funzione d'onda dello stato iniziale dello strumento (prima della misura) e $\Psi(q)$ una qualsiasi funzione d'onda iniziale normalizzata dell'elettrone (q indica le sue coordinate). Queste funzioni descrivono indipendentemente lo stato dello

strumento e quello dell'elettrone, e, di conseguenza, la funzione d'onda iniziale dell'intero sistema è il prodotto

$$\Psi(q)\,\Phi_0(\xi). \tag{7,1}$$

Successivamente lo strumento e l'elettrone entrano in interazione. Applicando le equazioni della meccanica quantistica, si può, in linea di principio, seguire le variazioni della funzione d'onda del sistema con il tempo. Dopo il processo di misura essa, naturalmente, non sarà piú un prodotto di funzioni di ξ e di q. Sviluppandola secondo le autofunzioni Φ_n dello strumento (che costituiscono un sistema completo di funzioni), otterremo una somma della forma

$$\sum_n A_n(q)\,\Phi_n(\xi), \tag{7,2}$$

dove $A_n(q)$ sono certe funzioni di q.

Ora entrano in scena la « natura classica » dello strumento e il duplice ruolo della meccanica classica quale caso limite e, al tempo stesso, quale fondamento della meccanica quantistica. Come è stato già indicato, dato il carattere classico dello strumento, la grandezza g (« indicazione dello strumento ») ha un valore determinato in ogni istante. Questo fatto ci permette di affermare che lo stato del sistema strumento + elettrone sarà descritto, in realtà, dopo la misura, non dall'intera somma (7,2), bensí solamente da un termine corrispondente all'« indicazione » g_n dello strumento:

$$A_n(q)\,\Phi_n(\xi). \tag{7,3}$$

Ne risulta che $A_n(q)$ è proporzionale alla funzione d'onda dell'elettrone dopo la misura. Questa non è ancora una vera e propria funzione d'onda, cosa che segue già dal fatto che la funzione $A_n(q)$ non è normalizzata. Essa contiene sia informazioni sulle proprietà dello stato dell'elettrone dopo la misura sia la probabilità di avere la n-esima « indicazione » dello strumento determinata dallo stato iniziale del sistema.

In virtú della linearità delle equazioni della meccanica quantistica, il legame tra $A_n(q)$ e la funzione d'onda iniziale dell'elettrone $\Psi(q)$ si esprime, in generale, con un operatore integrale lineare

$$A_n(q) = \int K_n(q, q')\,\Psi(q')\,dq' \tag{7,4}$$

col nucleo $K_n(q, q')$ che caratterizza un dato processo di misura.

Noi supponiamo che la misura considerata sia tale da condurre in definitiva, a una descrizione completa dello stato dell'elettrone. In altri termini (vedi § 1), nello stato originatosi le probabilità per tutte le grandezze debbono essere indipendenti dallo stato precedente dell'elettrone (prima della misura). Ciò significa matematicamente che la forma delle funzioni $A_n(q)$ deve essere determinata dal processo

di misura stesso e non deve dipendere dalla funzione d'onda iniziale dell'elettrone $\Psi(q)$.

A_n deve quindi avere la forma

$$A_n(q) = a_n \varphi_n(q), \tag{7,5}$$

dove φ_n sono determinate funzioni che supporremo normalizzate, e dove soltanto le costanti a_n dipendono dallo stato iniziale $\Psi(q)$. Nella relazione integrale (7,4) a ciò corrisponde un nucleo $K_n(q, q')$ che si scompone in prodotto di funzioni soltanto di q e di q':

$$K_n(q, q') = \varphi_n(q)\, \Psi_n^*(q'), \tag{7,6}$$

la relazione lineare tra le costanti a_n e la funzione $\Psi(q)$ è data allora da formule del tipo

$$a_n = \int \Psi(q)\, \Psi_n^*(q)\, dq, \tag{7,7}$$

dove $\Psi_n(q)$ sono determinate funzioni dipendenti dal processo di misura.

Le $\varphi_n(q)$ sono le funzioni d'onda normalizzate dell'elettrone dopo la misura. Si vede dunque che il formalismo matematico della teoria riflette la possibilità di ottenere attraverso un processo di misura lo stato dell'elettrone descritto da una determinata funzione d'onda.

Se la misura è fatta su un elettrone con funzione d'onda $\Psi(q)$ data, le costanti a_n hanno un senso fisico semplice: conformemente alle regole generali, $|a_n|^2$ è la probabilità che la misura dia il risultato n-esimo. La somma delle probabilità di tutti i risultati è uguale all'unità:

$$\sum_n |a_n|^2 = 1. \tag{7,8}$$

La validità delle formule (7,7) e (7,8) per una funzione arbitraria $\Psi(q)$ (normalizzata) equivale (cfr. § 3) all'affermazione che una funzione arbitraria $\Psi(q)$ può essere sviluppata secondo le funzioni $\Psi_n(q)$. Ciò significa che le funzioni $\Psi_n(q)$ formano un insieme completo di funzioni normalizzate ed ortogonali.

Se la funzione d'onda iniziale dell'elettrone coincide con una delle funzioni $\Psi_n(q)$, è evidente allora che la costante corrispondente a_n sarà uguale all'unità, mentre saranno nulle tutte le altre. In altri termini, la misura fatta sull'elettrone nello stato $\Psi_n(q)$ darà con certezza un risultato determinato (l'n-esimo).

Tutte queste proprietà delle funzioni $\Psi_n(q)$ provano che esse sono le autofunzioni di una grandezza fisica che caratterizza l'elettrone (indichiamola con f) e che si può parlare della misura considerata come della misura di questa grandezza.

È molto importante il fatto che le funzioni $\Psi_n(q)$ non coincidono, in generale, con le funzioni $\varphi_n(q)$ (queste ultime non sono, in generale, mutuamente ortogonali e non costituiscono un sistema di autofunzioni di un operatore). Questa circostanza esprime, in primo luogo, il fatto che i risultati del processo di misura non possono essere riprodotti in meccanica quantistica. Se l'elettrone si trovava nello stato $\Psi_n(q)$ la misura della grandezza f effettuata su di esso dà con certezza il valore f_n. Dopo la misura l'elettrone verrà però a trovarsi in uno stato $\varphi_n(q)$, differente da quello iniziale, dove la grandezza f non ha alcun valore determinato. Cosí, sottoponendo l'elettrone a due misure successive, la seconda volta otterremo per f' un valore non coincidente con il risultato della prima misura[1]). Per prevedere (nel senso del calcolo della probabilità) il risultato di una successiva misura, quando è noto il risultato della prima, bisogna prendere dalla prima misura la funzione d'onda $\varphi_n(q)$ dello stato originato da questa misura, e dalla seconda la funzione d'onda $\Psi_n(q)$ dello stato di cui si cerca la probabilità. Ciò vuol dire quanto segue. Dalle equazioni della meccanica quantistica ricaviamo la funzione d'onda $\varphi_n(q, t)$ che al momento della prima misura è uguale a $\varphi_n(q)$. La probabilità dell'm-esimo risultato nella seconda misura, effettuata nell'istante t, è data dal quadrato del modulo dell'integrale $\int \varphi_n(q, t)\, \Psi_m^*(q)\, dq$.

Noi vediamo che il processo di misura presenta in meccanica quantistica un duplice aspetto: il suo ruolo rispetto al passato e al futuro è diverso. Rispetto al passato, la misura verifica le probabilità dei diversi risultati possibili che si possono prevedere partendo dallo stato creato dalla misura precedente. Rispetto al futuro, essa crea un nuovo stato (vedi anche § 44). Il processo di misura è quindi, per sua natura, profondamente irreversibile.

Questa irreversibilità ha un'importanza fondamentale. Come vedremo piú avanti (vedi § 18), le equazioni fondamentali della meccanica quantistica godono di per sé di simmetria rispetto al cambiamento di segno del tempo; sotto questo aspetto, la meccanica quantistica non differisce dalla meccanica classica. L'irreversibilità del processo di misura introduce però nei fenomeni quantistici un'inequivalenza fisica delle due direzioni del tempo, cioè porta ad una differenziazione tra futuro e passato.

---

[1]) La non riproducibilità delle misure ammette però un'importante eccezione: la sola grandezza la cui misura può essere iterata è la coordinata. Due misure della coordinata dell'elettrone, effettuate in un intervallo di tempo sufficientemente breve, debbono dare valori vicini; il contrario significherebbe che l'elettrone ha una velocità infinita. Dal punto di vista matematico, ciò è dovuto al fatto che la coordinata commuta con l'operatore dell'energia d'interazione dell'elettrone con lo strumento che è (nella teoria non relativistica) una funzione solamente delle coordinate.

Capitolo II

ENERGIA E QUANTITÀ DI MOTO

§ 8. *Hamiltoniano*

Nella meccanica quantistica la funzione d'onda Ψ determina in modo completo lo stato di un sistema fisico. Ciò significa che questa funzione, data in un certo istante, descrive non soltanto tutte le proprietà del sistema in questo istante, ma ne definisce anche il comportamento in tutti gli istanti successivi (questa descrizione è completa, beninteso, nella misura in cui ciòè possibile, in generale, nell'ambito della meccanica quantistica). Matematicamente, questa circostanza si riflette nel fatto che il valore della derivata $\partial\Psi/\partial t$ della funzione d'onda rispetto al tempo deve essere determinato, in ogni istante, dal valore della funzione stessa Ψ nello stesso istante e, in virtú del principio di sovrapposizione, questa dipendenza deve essere lineare. Nella forma piú generale, si può scrivere

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi, \tag{8,1}$$

dove $\hat{H}$ è un operatore lineare; la ragione per cui è stato introdotto qui il fattore $i\hbar$ verrà precisata piú avanti.

Poiché l'integrale $\int \Psi^*\Psi\, dq$ è una costante non dipendente dal tempo, si ha

$$\frac{d}{dt}\int |\Psi|^2\, dq = \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial t}\Psi\, dq + \int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t}\, dq = 0.$$

Ponendo in questa espressione la (8,1) ed applicando nel primo integrale la definizione di operatore trasposto, scriviamo (omettendo il fattore comune $i/\hbar$):

$$\int \Psi\hat{H}^*\Psi^*\, dq - \int \Psi^*\hat{H}\Psi\, dq = \int \Psi^*\tilde{\hat{H}}^*\Psi\, dq - \int \Psi^*\hat{H}\Psi\, dq =$$
$$= \int \Psi^*(\tilde{\hat{H}}^* - \hat{H})\Psi\, dq = 0.$$

Poiché questa uguaglianza deve essere soddisfatta per una funzione arbitraria Ψ, ne segue che deve essere valida l'identità $\hat{H}^+ = \hat{H}$, cioè l'operatore $\hat{H}$ è hermitiano.

Vediamo ora a quale grandezza fisica questo operatore corrisponde. Utilizziamo a questo scopo l'espressione limite della funzione d'onda (6,1) e scriviamo:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \frac{\partial S}{\partial t} \Psi$$

(l'ampiezza a, che varia lentamente si può anche non derivare). Confrontando questa uguaglianza con la definizione (8,1), si vede che nel caso limite l'operatore $\hat{H}$ si riduce a una semplice moltiplicazione per la grandezza $-\partial S/\partial t$. Ciò significa che quest'ultima è esattamente la grandezza fisica alla quale corrisponde l'operatore hermitiano $\hat{H}$.

La derivata $-\partial S/\partial t$ non è però nient'altro che la funzione di Hamilton H del sistema meccanico. Di conseguenza, $\hat{H}$ è l'operatore che corrisponde, nella meccanica quantistica, alla funzione hamiltoniana. Esso è chiamato *operatore di Hamilton* o, in altri termini, *hamiltoniano* del sistema. Se si conosce la forma dell'hamiltoniano, l'equazione (8,1) determina allora le funzioni d'onda del sistema fisico dato. Questa equazione fondamentale della meccanica quantistica è detta *equazione d'onda.*

§ 9. *Derivazione di operatori rispetto al tempo*

Il concetto di derivata di una grandezza fisica rispetto al tempo non può essere definito in meccanica quantistica nel senso che esso ha in meccanica classica. Infatti, la definizione di derivata nella meccanica classica è legata alla considerazione dei valori della grandezza in due istanti vicini ma differenti. Nella meccanica quantistica invece una grandezza avente un valore determinato in un certo istante non ha, in generale valore determinato negli istanti successivi; di questo abbiamo già parlato dettagliatamente nel § 1.

Dunque, il concetto di derivata rispetto al tempo deve essere definito in meccanica quantistica in modo diverso. È naturale definire la derivata $\dot{f}$ di f come grandezza il cui valore medio è uguale alla derivata rispetto al tempo del valore medio $\bar{f}$. Si ha dunque per definizione

$$\overline{\dot{f}} = \dot{\bar{f}}. \tag{9,1}$$

Partendo da questa definizione non è difficile ottenere l'espressione dell'operatore quantistico $\hat{\dot{f}}$ corrispondente alla grandezza $\dot{f}$:

$$\overline{\dot{f}} = \dot{\bar{f}} = \frac{d}{dt} \int \Psi^* \hat{f} \Psi \, dq = \int \Psi^* \frac{\partial \hat{f}}{\partial t} \Psi \, dq + \\ + \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{f} \Psi \, dq + \int \Psi^* \hat{f} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \, dq.$$

Qui $\partial\hat{f}/\partial t$ è un operatore dedotto per derivazione dell'operatore $\hat{f}$ rispetto al tempo, dal quale quest'ultimo può dipendere come da un parametro. Sostituendo le derivate $\partial\Psi/\partial t$, $\partial\Psi^*/\partial t$ con le loro espressioni (8,1), otteniamo

$$\overline{\dot{f}} = \int \Psi^* \frac{\partial\hat{f}}{\partial t} \Psi \, dq + \frac{i}{\hbar} \int (\hat{H}^*\Psi^*) \hat{f}\Psi \, dq - \frac{i}{\hbar} \int \Psi^* \hat{f} (\hat{H}\Psi) \, dq.$$

Poiché l'operatore $\hat{H}$ è hermitiano, si ha

$$\int (\hat{H}^*\Psi^*)(\hat{f}\Psi) \, dq = \int \Psi^* \hat{H}\hat{f}\Psi \, dq;$$

abbiamo quindi

$$\overline{\dot{f}} = \int \Psi^* \left(\frac{\partial\hat{f}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} \hat{H}\hat{f} - \frac{i}{\hbar} \hat{f}\hat{H} \right) \Psi \, dq.$$

Poiché, d'altra parte, ci deve essere, per definizione di valore medio, $\overline{\dot{f}} = \int \Psi^* \hat{\dot{f}} \Psi \, dq$, ne segue che l'espressione compresa tra parentesi sotto il segno d'integrazione rappresenta l'operatore cercato $\hat{\dot{f}}$[1]):

$$\hat{\dot{f}} = \frac{\partial\hat{f}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\hat{f} - \hat{f}\hat{H}). \tag{9,2}$$

---

[1]) In meccanica classica, per la derivata totale rispetto al tempo di una grandezza f, che è funzione delle coordinate generalizzate q_i e delle quantità di moto p_i del sistema, si ha

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right).$$

Eseguendo, conformemente alle equazioni di Hamilton, le sostituzioni $\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$, $\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$, otteniamo

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + [H, f], \quad [H, f] \equiv \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right);$$

$[H, f]$ e la cosiddetta parentesi di Poisson per le grandezze f ed H (vedi vol. I, *Meccanica*, § 42). Confrontando con l'espressione (9,2), vediamo che quando si passa al limite classico l'operatore $i\,(\hat{H}\hat{f} - \hat{f}\hat{H})$, in prima approssimazione, diventa zero, come deve essere, e nell'approssimazione successiva (in $\hbar$) diventa $\hbar\,[H, f]$. Questo risultato è valido anche per due grandezze arbitrarie f e g: l'operatore $i\,(\hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f})$ si riduce, al limite, alla grandezza $\hbar\,[f, g]$, dove $[f, g]$ è la parentesi di Poisson

$$[f, g] \equiv \sum_i \left(\frac{\partial g}{\partial q_i} \frac{\partial f}{\partial p_i} - \frac{\partial g}{\partial p_i} \frac{\partial f}{\partial q_i} \right).$$

Ciò risulta dal fatto che noi possiamo sempre immaginare formalmente un sistema il cui hamiltoniano coincide con $\hat{g}$.

Se l'operatore $\hat{f}$ non dipende dal tempo esplicitamente, allora $\hat{\dot{f}}$ si riduce, a meno di un fattore, al commutatore dell'operatore $\hat{f}$ con l'hamiltoniano.

Una classe molto importante di grandezze fisiche è costituita da quelle grandezze i cui operatori non dipendono esplicitamente dal tempo e che, inoltre, commutano con l'hamiltoniano in modo tale che $\hat{\dot{f}} = 0$. Tali grandezze si chiamano *conservative*. Per esse $\overline{\dot{f}} = \dot{\overline{f}} = 0$, cioè $\overline{f} =$ costante. In altri termini, il valore medio della grandezza resta costante nel tempo. Si può ugualmente affermare che se, nello stato dato, la grandezza f ha un valore determinato (cioè se la funzione d'onda è un'autofunzione dell'operatore $\hat{f}$), essa avrà anche negli istanti successivi un valore determinato ed esattamente lo stesso.

§ 10. *Stati stazionari*

L'hamiltoniano di un sistema isolato (nonché di un sistema che si trova in un campo esterno costante e non variabile) non può contenere il tempo esplicitamente. Ciò risulta dal fatto che tutti gli istanti sono equivalenti relativamente a tale sistema fisico. D'altra parte, poiché ogni operatore, come è ovvio, commuta con se stesso, possiamo concludere che la funzione di Hamilton di un sistema, che non si trova in un campo esterno variabile, si conserva. Come è noto, la funzione conservativa di Hamilton si chiama energia. La legge della conservazione dell'energia significa in meccanica quantistica che se, nello stato dato, l'energia ha un valore determinato, questo valore resterà costante nel tempo.

Gli stati di un sistema in cui l'energia ha valori determinati sono detti *stati stazionari*. Essi sono descritti da funzioni d'onda Ψ_n che sono autofunzioni dell'operatore di Hamilton, cioè funzioni che soddisfano l'equazione $\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$, dove E_n sono gli autovalori dell'energia. Ne segue che l'equazione d'onda (8,1) per la funzione Ψ_n

$$i\hbar\frac{\partial\Psi_n}{\partial t} = \hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$$

può essere integrata direttamente rispetto al tempo, e dà

$$\Psi_n = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\psi_n(q), \qquad (10,1)$$

dove ψ_n è funzione delle sole coordinate. Questa espressione determina la dipendenza delle funzioni d'onda degli stati stazionari dal tempo.

Indicheremo con la lettera minuscola ψ le funzioni d'onda degli stati stazionari senza il fattore temporale. Queste funzioni, come pure gli stessi autovalori dell'energia, sono determinate dall'equazione

$$\hat{H}\psi = E\psi. \tag{10,2}$$

Lo stato stazionario con valore dell'energia minimo tra tutti quelli possibili si chiama stato *normale* oppure *fondamentale* del sistema.

Lo sviluppo di una funzione d'onda Ψ in funzioni d'onda degli stati stazionari ha la forma

$$\Psi = \sum_n a_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \psi_n(q). \tag{10,3}$$

I quadrati $|a_n|^2$ dei coefficienti dello sviluppo rappresentano, come al solito, le probabilità dei diversi valori dell'energia del sistema.

La distribuzione delle probabilità per le coordinate nello stato stazionario è data dal quadrato $|\Psi_n|^2 = |\psi_n|^2$; si vede che essa non dipende dal tempo. Lo stesso si può dire anche dei valori medi

$$\overline{f} = \int \Psi_n^* \hat{f} \Psi_n \, dq = \int \psi_n^* \hat{f} \psi_n \, dq$$

di una grandezza fisica qualsiasi f (il cui operatore non dipende dal tempo esplicitamente).

Come è stato detto, l'operatore di ogni grandezza conservativa commuta con l'hamiltoniano. Ciò significa che ogni grandezza fisica conservativa può essere misurata simultaneamente con l'energia.

Tra i differenti stati stazionari vi possono essere degli stati che corrispondono a uno stesso autovalore dell'energia, e che si distinguono per valori di altre grandezze fisiche. Questi autovalori dell'energia (detti anche *livelli energetici* del sistema), ai quali corrispondono piú stati stazionari differenti, si chiamano *degeneri*. Dal punto di vista fisico la possibilità dell'esistenza di livelli degeneri è dovuta al fatto che, in generale, l'energia non costituisce di per sé un sistema completo di grandezze fisiche.

I livelli energetici del sistema sono, in generale, degeneri se ci sono due grandezze fisiche conservative f e g i cui operatori non commutano tra loro. Infatti, sia ψ la funzione d'onda di uno stato stazionario in cui, contemporaneamente con l'energia, la grandezza f ha un valore determinato. Si può allora affermare che la funzione $\hat{g}\psi$ non coincide (a meno di un fattore costante) con ψ; il contrario significherebbe che la grandezza g avrebbe anch'essa un valore determinato, e ciò è impossibile perché f e g non possono essere misurate simultaneamente. D'altra parte, $\hat{g}\psi$ è auto-

funzione dell'hamiltoniano corrispondente allo stesso valore dell'energia E cui corrisponde anche ψ:

$$\hat{H}(\hat{g}\psi) = \hat{g}\hat{H}\psi = E(\hat{g}\psi).$$

In tal modo, si vede che all'energia E corrispondono piú autofunzioni, cioè il livello è degenere.

È ovvio che ogni combinazione lineare di funzioni d'onda, corrispondenti a uno stesso livello energetico degenere, è anch'essa un'autofunzione con lo stesso valore dell'energia. In altri termini, la scelta delle autofunzioni corrispondenti a un valore degenere dell'energia non è univoca. Le autofunzioni arbitrariamente scelte di un livello degenere non sono, in generale, mutuamente ortogonali. Tuttavia, una scelta appropriata di loro combinazioni lineari permette sempre di ottenere un insieme di autofunzioni mutuamente ortogonali (e normalizzate)[1]).

Queste affermazioni relative alle autofunzioni di un livello degenere riguardano, ovviamente, non soltanto le autofunzioni dell'energia, bensí anche le autofunzioni di ogni operatore. Sono automaticamente ortogonali soltanto le funzioni corrispondenti a diversi autovalori di un operatore dato; quanto alle funzioni corrispondenti a uno stesso autovalore degenere, esse non sono, in generale, ortogonali.

Se l'hamiltoniano di un sistema rappresenta una somma di due (o piú) parti, $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$, di cui l'una contiene le sole coordinate q_1 e l'altra le coordinate q_2, le autofunzioni dell'operatore $\hat{H}$ possono essere scritte allora sotto forma di prodotti di autofunzioni degli operatori $\hat{H}_1$ ed $\hat{H}_2$, e gli autovalori dell'energia sono uguali alle somme degli autovalori di questi operatori.

Lo spettro degli autovalori dell'energia può essere sia discreto che continuo. Lo stato stazionario dello spettro discreto corrisponde sempre a un moto *finito* del sistema, cioè a un moto in cui né il sistema nel suo complesso, né alcuna delle sue parti, si allontana all'infinito. Infatti, per le autofunzioni dello spettro discreto, l'integrale $\int |\Psi|^2 dq$ esteso a tutto lo spazio è finito. Ciò significa in ogni caso che il quadrato $|\Psi|^2$ decresce in modo sufficientemente rapido e si annulla all'infinito. In altri termini, la probabilità dei valori infiniti delle coordinate è nulla, cioè il sistema compie un moto finito o, come si dice ancora, si trova in uno stato *legato*.

L'integrale $\int |\Psi|^2 dq$ diverge per le funzioni d'onda dello

[1]) Ciò si ottiene in un'infinità di modi; infatti, il numero di coefficienti indipendenti in una trasformazione lineare di n funzioni è uguale ad n^2, mentre il numero di condizioni di normalizzazione e di ortogonalità di n funzioni è uguale a $n(n+1)/2$, cioè è inferiore ad n^2.

spettro continuo. Il quadrato della funzione d'onda $|\Psi|^2$ non dà in questo caso direttamente la probabilità dei diversi valori delle coordinate e deve essere considerato solamente come una grandezza proporzionale a questa probabilità. La divergenza dell'integrale $\int |\Psi|^2 dq$ è sempre dovuta al fatto che $|\Psi|^2$ non si annulla all'infinito (o comunque non si annulla con sufficiente rapiditá). Si può affermare quindi che l'integrale $\int |\Psi|^2 dq$ calcolato all'esterno di una qualsiasi superficie chiusa arbitrariamente grande ma finita, continua ancora ad essere divergente. Ciò significa che, nello stato considerato, il sistema (o una delle sue parti) si trova all'infinito. Per una funzione d'onda che rappresenta la sovrapposizione di funzioni d'onda di diversi stati stazionari dello spettro continuo, l'integrale $\int |\Psi|^2 dq$ può convergere, nel qual caso il sistema si trova in una regione finita dello spazio. Tuttavia, col passar del tempo questa regione si sposterà indefinitamente e infine il sistema si allontanerà all'infinito.

Infatti, una sovrapposizione arbitraria di funzioni d'onda dello spettro continuo ha la forma

$$\Psi = \int a_E e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \psi_E(q)\, dE.$$

Il quadrato del modulo di Ψ può essere scritto sotto forma di un integrale doppio

$$|\Psi|^2 = \int\int a_E a^*_{E'} e^{\frac{i}{\hbar}(E'-E)t} \psi_E(q)\, \psi^*_{E'}(q)\, dE\, dE'.$$

Se si prende la media di questa espressione in un certo intervallo di tempo T e si fa tendere poi T all'infinito, i valori medi dei fattori oscillanti $\exp\{i(E'-E)t/\hbar\}$ e, al tempo stesso, l'integrale, nel suo insieme nel limite tenderanno a zero. In altri termini, la media rispetto al tempo della probabilità che il sistema si trovi in uno sottospazio limitato qualsiasi dello spazio delle configurazioni si annulla; ma ciò è possibile solamente se il moto si estende in tutto lo spazio infinito[1]).

In tal modo, gli stati stazionari dello spettro continuo corrispondono a un moto infinito del sistema.

---

[1]) Notiamo che per la funzione Ψ, che rappresenta la sovrapposizione delle funzioni dello spettro discreto, si avrebbe

$$\overline{|\Psi|^2} = \sum_{n,m} a_n a^*_m \overline{\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)t\right\}} \psi_n \psi^*_m = \sum_n |a_n \psi_n(q)|^2,$$

cioè la densità di probabilità resta finita quando si prende la media rispetto al tempo.

§ 11. *Matrici*

Supponiamo per comodità che il sistema considerato abbia uno spettro energetico discreto (tutte le relazioni che otterremo si generalizzano immediatamente anche al caso dello spettro continuo). Sia $\Psi = \sum a_n \Psi_n$ lo sviluppo di una funzione d'onda arbitraria in funzioni d'onda Ψ_n degli stati stazionari. Sostituendo questo sviluppo nella definizione (3,8) del valore medio di una grandezza f, otteniamo

$$\overline{f} = \sum_n \sum_m a_n^* a_m f_{nm}(t), \tag{11,1}$$

dove le $f_{nm}(t)$ sono gli integrali

$$f_{nm}(t) = \int \Psi_n^* \hat{f} \Psi_m \, dq. \tag{11,2}$$

L'insieme delle grandezze $f_{nm}(t)$, per tutti gli n e m possibili, è detto *matrice* della grandezza f, e si dice che ogni $f_{nm}(t)$ è *l'elemento di matrice* corrispondente alla *transizione* dallo stato m allo stato n[1]).

La dipendenza degli elementi di matrice $f_{nm}(t)$ dal tempo è determinata (se l'operatore $\hat{f}$ non contiene t esplicitamente) dalla dipendenza dal tempo delle funzioni Ψ_n. Sostituendo ad esse le loro espressioni (10,1), troviamo che

$$f_{nm}(t) = f_{nm} e^{i\omega_{nm} t}, \tag{11,3}$$

dove

$$\omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar} \tag{11,4}$$

è la *frequenza di transizione* tra gli stati n ed m, e le grandezze

$$f_{nm} = \int \psi_n^* \hat{f} \psi_m \, dq \tag{11,5}$$

formano la matrice non dipendente dal tempo della grandezza f, che è poi la matrice che si usa abitualmente[2]).

---

[1]) La rappresentazione matriciale delle grandezze fisiche è stata introdotta da *W. Heisenberg* nel 1925 ancora prima che *Schrödinger* avesse scoperto l'equazione d'onda. Piú tardi, la « Meccanica matriciale » è stata sviluppata da *M. Born*, *W. Heisenberg* e *P. Jordan*.

[2]) Data la indeterminatezza del fattore di fase nelle funzioni d'onda normalizzate (vedi § 2), anche gli elementi di matrice f_{nm} (ed $f_{nm}(t)$) sono determinati a meno di un fattore della forma $e^{i(\alpha_m - \alpha_n)}$. Questa indeterminatezza non influisce su nessun risultato fisico.

Gli elementi matriciali della derivata $\dot{f}$ si ottengono derivando rispetto al tempo gli elementi di matrice della grandezza f; ciò segue immediatamente dal fatto che

$$\overline{\dot{f}} = \dot{\overline{f}} = \sum_n \sum_m a_n^* a_m \dot{f}_{nm}(t). \tag{11,6}$$

Dalla (11,3) per gli elementi di matrice di $\dot{f}$ si ha quindi:

$$\dot{f}_{nm}(t) = i\omega_{nm} f_{nm}(t) \tag{11,7}$$

oppure (sopprimendo dall'una e dall'altra parte il fattore temporale $e^{i\omega_{nm}t}$) per gli elementi di matrice non dipendenti dal tempo

$$(\dot{f})_{nm} = i\omega_{nm} f_{nm} = \frac{i}{\hbar}(E_n - E_m) f_{nm}. \tag{11,8}$$

Per rendere piú semplici le notazioni nelle formule, deduciamo ora tutte le relazioni per gli elementi di matrice non dipendenti dal tempo; relazioni identiche valgono anche per le matrici dipendenti dal tempo.

Per gli elementi di matrice della grandezza f^* complessa coniugata di f, si ha, tenendo conto della definizione di operatore aggiunto

$$(f^*)_{nm} = \int \psi_n^* \hat{f}^+ \psi_m \, dq = \int \psi_n^* \tilde{\hat{f}}^* \psi_m \, dq = \int \psi_m \hat{f}^* \psi_n^* \, dq,$$

cioè

$$(f^*)_{nm} = (f_{mn})^*. \tag{11,9}$$

Per le grandezze fisiche reali, le uniche che noi abitualmente consideriamo, si ha dunque

$$f_{nm} = f_{mn}^* \tag{11,10}$$

(f_{mn}^* sta in luogo di $(f_{mn})^*$). Tali matrici, come pure gli operatori corrispondenti, sono dette *hermitiane*.

Gli elementi di matrice con $n = m$ si dicono *diagonali*. Questi elementi non dipendono dal tempo, e dalla (11,10) risulta evidente che essi sono reali. L'elemento f_{nn} rappresenta il valore medio della grandezza f nello stato ψ_n.

Senza difficoltà si può stabilire la *regola di moltiplicazione* delle matrici. A questo fine osserviamo preliminarmente che vale la formula

$$\hat{f}\psi_n = \sum_m f_{mn} \psi_m. \tag{11,11}$$

Questa espressione non è altro che lo sviluppo della funzione $f\psi_n$ in funzioni ψ_m, con i coefficienti determinati secondo la regola

generale (3,5). Tenendo conto di questa formula, per il risultato dell'azione del prodotto di due operatori su ψ_n abbiamo:

$$\hat{f}\hat{g}\psi_n = \hat{f}(\hat{g}\psi_n) = \hat{f}\sum_k g_{kn}\psi_k = \sum_k g_{kn}\hat{f}\psi_k = \sum_{k,m} g_{kn}f_{mk}\psi_m.$$

Poiché, d'altra parte, deve essere

$$\hat{f}\hat{g}\psi_n = \sum_m (fg)_{mn}\,\psi_m,$$

noi possiamo concludere che gli elementi di matrice del prodotto fg sono determinati dalla formula

$$(fg)_{mn} = \sum_k f_{mk}g_{kn}. \tag{11,12}$$

Questa regola coincide con la regola di moltiplicazione delle matrici utilizzata in matematica: le righe della prima matrice del prodotto si moltiplicano per le colonne della seconda.

Assegnare una matrice equivale ad assegnare l'operatore stesso. In particolare, cio permette, in linea di principio, di determinare gli autovalori della grandezza fisica data e le autofunzioni corrispondenti.

Consideriamo i valori di tutte le grandezze in un istante determinato, e sviluppiamo una funzione d'onda arbitraria Ψ (in questo istante) in autofunzioni dell'hamiltoniana $\hat{H}$, cioè in funzioni d'onda ψ_m, non dipendenti dal tempo, degli stati stazionari:

$$\Psi = \sum_m c_m\psi_m, \tag{11,13}$$

dove i coefficienti dello sviluppo sono indicati con c_m. Sostituiamo questo sviluppo nell'equazione $\hat{f}\Psi = f\Psi$ che determina gli autovalori e le autofunzioni della grandezza f. Abbiamo

$$\sum_m c_m(\hat{f}\psi_m) = f\sum_m c_m\psi_m.$$

Moltiplichiamo per ψ_n^* i due membri di questa equazione ed integriamo in dq. Ciascuno degli integrali $\int \psi_n^*\hat{f}\psi_m\,dq$ nel primo membro dell'uguaglianza è l'elemento di matrice corrispondente f_{nm}. Nel secondo membro invece, tutti gli integrali $\int \psi_n^*\psi_m\,dq$ con $m \neq n$ sono nulli in forza della ortogonalità delle funzioni ψ_m, e

$\int \psi_n^* \psi_n dq = 1$ poiché esse sono normalizzate[1]):

$$\sum_m f_{nm} c_m = f c_n, \tag{11,14}$$

oppure

$$\sum_m (f_{nm} - f\delta_{nm})\, c_m = 0,$$

dove

$$\delta_{nm} = \begin{cases} 0, & n \neq m, \\ 1, & n = m. \end{cases}$$

Abbiamo ottenuto dunque un sistema di equazioni algebriche omogenee di primo grado (con le incognite c_m). Come è noto, tale sistema ammette soluzioni non nulle soltanto se il determinante dei coefficienti è nullo, cioè a condizione che

$$|f_{nm} - f\delta_{nm}| = 0. \tag{11,15}$$

Le radici di questa equazione (in cui f funge da incognita) rappresentano esattamente i valori possibili della grandezza f. L'insieme delle grandezze c_m, che soddisfano le equazioni (11,14), con f uguale a uno di questi valori, determina l'autofunzione corrispondente.

Se, nella definizione (11,5) degli elementi di matrice della grandezza f, si prendono come ψ_n le autofunzioni di questa stessa grandezza, allora, in virtú dell'equazione $\hat{f}\psi_n = f_n\psi_n$, si avrà

$$f_{nm} = \int \psi_n^* \hat{f} \psi_m \, dq = f_m \int \psi_n^* \psi_m \, dq.$$

Dato che le funzioni ψ_m sono ortogonali e normalizzate, si ha $f_{nm} = 0$ per $n \neq m$ ed $f_{mm} = f_m$. Cosí, soltanto gli elementi di matrice diagonali sono diversi da zero, e ciascuno di essi è uguale all'autovalore corrispondente della grandezza f; una matrice che ha diversi da zero solo questi elementi si dice ridotta in *forma diagonale*. In particolare, nella rappresentazione ordinaria dove le ψ_n sono le funzioni d'onda degli stati stazionari, la matrice dell'energia è diagonale (nonché le matrici di tutte le altre grandezze fisiche aventi valori determinati negli stati stazionari). In generale,

[1]) Conformemente alla regola generale (§ 5), l'insieme dei coefficienti c_n dello sviluppo (11,13) può essere considerato come funzione d'onda nella « rappresentazione dell'energia » (dove la variabile è l'indice n che numera gli autovalori dell'energia). Per quanto riguarda la matrice f_{nm}, essa funge da operatore $\hat{f}$ in questa rappresentazione la cui azione sulla funzione d'onda è determinata dall'espressione contenuta nel primo membro della equazione (11,14). La formula $\bar{f} = \sum\sum c_n^* (f_{nm} c_m)$ corrisponde allora all'espressione generale del valore medio della grandezza mediante il suo operatore e la funzione d'onda dello stato dato.

della matrice di una grandezza f definita tramite le autofunzioni di un operatore $\hat{g}$ si dice che essa è la matrice di f nella rappresentazione in cui g è diagonale. Dappertutto, salvo avviso contrario, noi intenderemo per matrice di una grandezza fisica la matrice nella rappresentazione ordinaria in cui l'energia è diagonale. Tutto quanto detto sopra sulla dipendenza delle matrici dal tempo riguarda, naturalmente, soltanto questa rappresentazione ordinaria[1]).

Con l'aiuto della rappresentazione matriciale degli operatori si può dimostrare il teorema del § 4: se due operatori sono commutativi, essi ammettono un sistema completo comune di autofunzioni. Siano $\hat{f}$ e $\hat{g}$ due tali operatori. Da $\hat{f}\hat{g} = \hat{g}\hat{f}$ e dalla regola di moltiplicazione delle matrici (11,12) segue che

$$\sum_k f_{mk} g_{kn} = \sum_k g_{mk} f_{kn}.$$

Prendendo come sistema di funzioni ψ_n, mediante le quali calcolare gli elementi di matrice, le autofunzioni dell'operatore $\hat{f}$, avremo $f_{mk} = 0$ per $m \neq k$, in modo che l'uguaglianza scritta si riduce a $f_{mm} g_{mn} = g_{mn} f_{nn}$ oppure

$$g_{mn} (f_m - f_n) = 0.$$

Se tutti gli autovalori f_n della grandezza f sono diversi, si avrà $f_m - f_n \neq 0$ per tutti gli $m \neq n$, cosicché $g_{mn} = 0$. La matrice g_{mn} è quindi pure diagonale, cioè le ψ_n sono ugualmente le autofunzioni della grandezza fisica g. Ma se si trovano tra le f_n dei valori uguali (cioè se esistono degli autovalori ai quali corrispondono piú autofunzioni differenti), gli elementi di matrice g_{mn} corrispondenti a ciascuno dei gruppi di funzioni ψ_n di questo genere sono, in generale, diversi da zero. Nondimeno, le combinazioni lineari delle funzioni ψ_n corrispondenti a un autovalore della grandezza f sono anch'esse autofunzioni di f; queste combinazioni si possono sempre scegliere in modo tale da annullare gli elementi di matrice non diagonali corrispondenti g_{mn}, ed ottenere cosí anche in questo caso un sistema di funzioni che sono contemporaneamente autofunzioni sia dell'operatore $\hat{f}$ che dell'operatore $\hat{g}$.

Riportiamo qui una formula assai utile nelle applicazioni

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{nn} = \frac{\partial E_n}{\partial \lambda}, \tag{11,16}$$

dove λ è un parametro dal quale dipende l'hamiltoniano $\hat{H}$ (e, da cui dipendono, quindi, anche gli autovalori dell'energia E_n). Infatti,

[1]) Dato che la matrice dell'energia è diagonale, è facile provare che l'uguaglianza (11,8) è la relazione operatoriale (9,2) scritta in forma matriciale.

derivando l'equazione $(\hat{H} - E_n)\,\psi_n = 0$ rispetto a λ e moltiplicandone il primo membro per ψ_n^*, otteniamo:

$$\psi_n^* (\hat{H} - E_n) \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} = \psi_n^* \left(\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} - \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right) \psi_n .$$

Integrando rispetto a dq, il primo membro di questa equazione si annulla perché, in virtú del fatto che l'operatore $\hat{H}$ è hermitiano, si ha

$$\int \psi_n^* (\hat{H} - E_n) \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda}\, dq = \int \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} (\hat{H} - E_n)^* \psi_n^*\, dq .$$

Il secondo membro dà l'uguaglianza cercata.

Nei testi moderni trova una vasta applicazione un sistema di notazioni (introdotto da *Dirac*) dove gli elementi di matrice f_{nm} si scrivono come segue[1]):

$$\langle n \,|\, f \,|\, m \rangle . \tag{11,17}$$

Questo simbolo è costruito in modo tale che lo si può considerare come simbolo « formato » dalla notazione della grandezza f e dai simboli $|\, m >$ e $< n \,|$, che indicano rispettivamente gli stati iniziale e finale (indipendentemente dalla rappresentazione nella quale sono utilizzate le funzioni d'onda dello stato). Questi stessi simboli permettono di « formare » le notazioni per i coefficienti dello sviluppo delle funzioni d'onda: se si ha un insieme completo di funzioni d'onda corrispondenti agli stati $|\, n_1 >$, $|\, n_2 >$, . . ., i coefficienti dello sviluppo della funzione d'onda di uno stato $|\, m >$ si denotano con $< n_i \,|\, m >$:

$$\langle n_i \,|\, m \rangle = \int \psi_{n_i}^* \psi_m\, dq . \tag{11,18}$$

§ 12. *Trasformazione di matrici*

Gli elementi di matrice di una stessa grandezza fisica possono essere determinati relativamente a diversi insiemi di funzioni d'onda. Tali possono essere, per esempio, le funzioni d'onda degli stati stazionari descritti da insiemi differenti di grandezze fisiche, o le funzioni d'onda degli stati stazionari di uno stesso sistema, posto in differenti campi esterni. Nasce quindi il problema della trasformazione delle matrici da una rappresentazione ad un'altra.

---

[1]) In questo libro useremo ambedue le notazioni degli elementi di matrice. La notazione (11,17) è particolarmente comoda quando ciascuno degli indici deve essere scritto sotto forma di un insieme di piú lettere.

Siano $\psi_n(q)$ e $\psi_n^*(q)$ $(n = 1, 2, \ldots)$ due sistemi completi di funzioni ortonormali. Essi sono legati l'uno all'altro da una trasformazione lineare

$$\psi_n' = \sum_m S_{mn}\psi_m, \tag{12,1}$$

che rappresenta semplicemente lo sviluppo delle funzioni ψ_n' secondo il sistema completo di funzioni ψ_n. Questa trasformazione può essere scritta in forma operatoriale

$$\psi_n' = \hat{S}\psi_n. \tag{12,2}$$

L'operatore $\hat{S}$ deve soddisfare una condizione determinata per assicurare l'ortonormalità delle funzioni ψ_n', quando essa vale per le funzioni ψ_n. Infatti, sostituendo la (12,2) nella condizione $\int \psi_m'^*\psi_n'\,dq = \delta_{mn}$ e tenendo conto della definizione di operatore trasposto (3,14), otteniamo

$$\int (\hat{S}\psi_n)\,S^*\psi_m^*\,dq = \int \psi_m^*\tilde{\hat{S}}^*\hat{S}\psi_n\,dq = \delta_{mn}.$$

Perché questa uguaglianza abbia luogo per tutte le m, n, è necessario che $\tilde{\hat{S}}^*\hat{S} = 1$, oppure

$$\tilde{\hat{S}}^* \equiv \hat{S}^+ = \hat{S}^{-1}, \tag{12,3}$$

cioè l'operatore inverso coincide con l'operatore aggiunto. Gli operatori che godono di tale proprietà sono detti *unitari*. In virtù di questa proprietà, la trasformazione $\psi_n = \hat{S}^{-1}\psi_n'$, inversa della (12,1), è data dalla formula

$$\psi_n = \sum_m S_{nm}^*\psi_m'. \tag{12,4}$$

Scrivendo le uguaglianze $\hat{S}^+\hat{S} = 1$ oppure $\hat{S}\hat{S}^+ = 1$ in forma matriciale, otteniamo le condizioni di unitarietà nella forma

$$\sum_l S_{lm}^* S_{ln} = \delta_{mn} \tag{12,5}$$

o

$$\sum_l S_{ml}^* S_{nl} = \delta_{mn}. \tag{12,6}$$

Consideriamo ora una grandezza fisica f e scriviamone gli elementi di matrice nella «nuova» rappresentazione, cioè rispetto alle funzioni ψ_n'. Essi sono dati dagli integrali

$$\int \psi_m'^*\hat{f}\psi_n'\,dq = \int (\hat{S}^*\psi_m^*)\,(\hat{f}\hat{S}\psi_n)\,dq = \int \psi_m^*\tilde{\hat{S}}^*\hat{f}\hat{S}\psi_n\,dq = \int \psi_m^*\hat{S}^{-1}\hat{f}\hat{S}\psi_n\,dq.$$

Ne risulta che la matrice dell'operatore $\hat{f}$ coincide, nella nuova rappresentazione, con la matrice dell'operatore

$$\hat{f}' = \hat{S}^{-1}\hat{f}\hat{S} \tag{12,7}$$

della vecchia rappresentazione[1]).

La somma degli elementi di matrice diagonali si chiama *traccia* della matrice e si indica con Tr f[2]):

$$\mathrm{Tr}\, f = \sum_n f_{nn}. \tag{12,8}$$

Osserviamo anzitutto che la traccia del prodotto di due matrici non dipende dall'ordine dei fattori

$$\mathrm{Tr}\,(fg) = \mathrm{Tr}\,(gf). \tag{12,9}$$

Infatti, secondo la regola di moltiplicazione delle matrici si ha:

$$\mathrm{Tr}\,(fg) = \sum_n \sum_k f_{nk} g_{kn} = \sum_k \sum_n g_{kn} f_{nk} = \mathrm{Tr}\,(gf).$$

Analogamente si prova che per il prodotto di piú matrici la traccia non cambia per una permutazione ciclica dei fattori; cosí,

$$\mathrm{Tr}\,(fgh) = \mathrm{Tr}\,(hfg) = \mathrm{Tr}\,(ghf). \tag{12,10}$$

Una proprietà estremamente importante della traccia è la sua indipendenza dalla scelta del sistema di funzioni rispetto alle quali sono determinati gli elementi di matrice. Infatti,

$$\mathrm{Tr}\, f' = \mathrm{Tr}\,(S^{-1}fS) = \mathrm{Tr}\,(SS^{-1}f) = \mathrm{Tr}\, f. \tag{12,11}$$

Notiamo anche che una trasformazione unitaria lascia invariata la somma dei quadrati dei moduli delle funzioni trasformate. Infatti, tenendo conto della (12,6), abbiamo

$$\sum_i |\psi_i'|^2 = \sum_{k,\, l,\, i} S_{ki}\psi_k S_{li}^* \psi_l^* = \sum_{k,\, l} \psi_k \psi_l^* \delta_{kl} = \sum_k |\psi_k|^2. \tag{12,12}$$

Ogni operatore unitario può essere rappresentato nella forma

$$\hat{S} = e^{i\hat{R}}, \tag{12,13}$$

---

[1]) Se $\{\hat{f}, \hat{g}\} = -i\hbar\hat{c}$ è la regola di commutazione di due operatori $\hat{f}$ e $\hat{g}$, dopo la trasformazione (12,7) si ottiene $\{\hat{f}', \hat{g}'\} = -i\hbar\hat{c}'$, cioè la regola resta invariata. Nella nota alla pag. 45 è stato indicato che $\hat{c}$ è l'analogo quantistico della parentesi classica di Poisson $[f, g]$. Ma in meccanica classica le parentesi di Poisson sono invarianti rispetto alle trasformazioni canoniche delle variabili (delle coordinate e quantità di moto generalizzate; vedi vol. I, *Meccanica* § 45). In questo senso, si può dire che le trasformazioni unitarie in meccanica quantistica hanno un ruolo analogo a quello delle trasformazioni canoniche in meccanica classica.

[2]) Si usa anche il simbolo *Sp*, dal tedesco *spur*. È ovvio che per prendere in considerazione la traccia di una matrice la somma su n deve essere convergente.

dove $\hat{R}$ è un operatore hermitiano; infatti, da $\hat{R}^+ = \hat{R}$ segue che

$$\hat{S}^+ = e^{-i\hat{R}^+} = e^{-i\hat{R}} = \hat{S}^{-1}.$$

Notiamo qui lo sviluppo

$$\hat{f}' = \hat{S}^{-1}\hat{f}\hat{S} = \hat{f} + \{\hat{f}, i\hat{R}\} + \frac{1}{2}\{\{\hat{f}, i\hat{R}\}, i\hat{R}\} + \ldots, \qquad (12,14)$$

che può essere facilmente provato con una verifica diretta mediante lo sviluppo dei fattori exp $(\pm i\hat{R})$ in potenze dell'operatore $\hat{R}$. Questo sviluppo può essere utile quando $\hat{R}$ è proporzionale a un parametro «piccolo», cosicché la (12,14) diventa lo sviluppo in potenze di questo parametro.

§ 13. *Operatori in rappresentazione di Heisenberg*

Nell'apparato matematico della meccanica quantistica che abbiamo esposto gli operatori corrispondenti alle diverse grandezze fisiche agiscono sulle funzioni delle coordinate e di per se stessi non dipendono di solito esplicitamente dal tempo. La dipendenza dei valori medi delle grandezze fisiche dal tempo non appare che attraverso la dipendenza temporale della funzione d'onda dello stato secondo la formula

$$\overline{f}(t) = \int \Psi^*(q, t)\, \hat{f}\Psi(q, t)\, dq. \qquad (13,1)$$

L'apparato della meccanica quantistica può essere però formulato in una forma un po' differente, ma equivalente, dove la dipendenza dal tempo è trasferita dalle funzioni d'onda agli operatori. Anche se in questo volume noi non ci serviremo di tale rappresentazione (detta *di Heisenberg* a differenza di quella *di Schrödinger*), la formuliamo qui tenendo presente la sua applicazione nella teoria relativistica.

Introduciamo l'operatore unitario (cfr. (12,13))

$$\hat{S} = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}, \qquad (13,2)$$

dove $\hat{H}$ è l'hamiltoniano del sistema. Per definizione, le sue autofunzioni coincidono con le autofunzioni dell'operatore $\hat{H}$, cioè con le funzioni d'onda degli stati stazionari $\psi_n(q)$ in modo che

$$\hat{S}\psi_n(q) = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\psi_n(q). \qquad (13,3)$$

Ne segue che lo sviluppo (10,3) di una funzione d'onda qualsiasi Ψ in funzioni d'onda degli stati stazionari può essere scritto in

forma operatoriale nel modo seguente

$$\Psi(q, t) = \hat{S}\Psi(q, 0), \tag{13,4}$$

cioè l'azione dell'operatore $\hat{S}$ trasforma la funzione d'onda del sistema all'istante iniziale nella funzione d'onda a un istante arbitrario.

Introducendo, conformemente alla (12,7), l'operatore dipendente dal tempo

$$\hat{f}(t) = \hat{S}^{-1}\hat{f}\hat{S}, \tag{13,5}$$

avremo

$$\overline{f}(t) = \int \Psi^*(q, 0)\, \hat{f}(t)\, \Psi(q, 0)\, dq, \tag{13,6}$$

cioè scriviamo la formula del valore medio di f (che è la definizione di operatore) in maniera tale che la dipendenza dal tempo sia trasferita interamente sull'operatore.

È evidente che gli elementi di matrice dell'operatore (13,5) relativamente alle funzioni d'onda degli stati stazionari coincidono con gli elementi di matrice dipendenti dal tempo $f_{nm}(t)$, dati dalla formula (11,3).

Infine, derivando l'espressione (13,5) rispetto al tempo (supponendo che gli operatori stessi $\hat{f}$ ed $\hat{H}$ non contengano t), otteniamo l'equazione

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{f}(t) = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}\hat{f}(t) - \hat{f}(t)\,\hat{H}], \tag{13,7}$$

analoga alla formula (9,2), ma avente un senso alquanto differente: l'espressione (9,2) rappresenta la definizione dell'operatore $\hat{f}$ della grandezza fisica corrispondente f, mentre il primo membro dell'equazione (13,7) contiene la derivata rispetto al tempo dell'operatore della grandezza stessa f.

§ 14. *Matrice densità*

La descrizione di un sistema mediante una funzione d'onda rappresenta, in meccanica quantistica, la descrizione piú completa possibile nel senso indicato alla fine del § 1.

Piú avanti avremo a che fare con stati, che non ammettono tale descrizione, considerando un sistema che è parte di un altro sistema chiuso piú grande. Supponiamo che l'intero sistema chiuso si trovi in uno stato descritto dalla funzione d'onda $\Psi(q, x)$, dove x indica l'insieme delle coordinate del sistema considerato e q le altre coordinate del sistema chiuso. In generale, questa funzione non è affatto

fattorizzabile nel prodotto di funzioni delle sole x e delle sole q, e quindi il sistema non ha una sua funzione d'onda[1]).

Sia f una grandezza fisica relativa al nostro sistema. Di conseguenza, il suo operatore agisce soltanto sulle coordinate x, ma non sulle q. Il valore medio di questa grandezza nello stato considerato è

$$\overline{f} = \int\int \Psi^* (q, x)\, \hat{f} \Psi (q, x)\, dq\, dx. \tag{14,1}$$

Introduciamo la funzione $\rho (x, x')$ con la definizione

$$\rho (x, x') = \int \Psi (q, x)\, \Psi^* (q, x')\, dq, \tag{14,2}$$

dove l'integrazione è estesa solamente alle coordinate q; questa funzione è detta *matrice densità* del sistema. Dalla definizione (14,2) risulta evidente che essa gode della proprietà di « hermiticità »

$$\rho^* (x, x') = \rho (x', x). \tag{14,3}$$

Gli « elementi diagonali » della matrice densità

$$\rho (x, x) = \int |\Psi (q, x)|^2 dq$$

determinano la distribuzione di probabilità delle coordinate del sistema.

La matrice densità permette di scrivere il valore medio $\overline{f}$ nella forma

$$\overline{f} = \int [\hat{f} \rho (x, x')]_{x'=x}\, dx. \tag{14,4}$$

Qui $\hat{f}$ agisce solamente sulle variabili x della funzione $\rho (x, x')$; nel risultato ottenuto bisogna poi porre $x' = x$. Si vede che, conoscendo la matrice densità, si può calcolare il valore medio di qualsiasi grandezza che caratterizza il sistema. Ne segue che mediante $\rho (x, x')$ si possono determinare anche le probabilità dei diversi valori delle grandezze fisiche del sistema. Di conseguenza, lo stato di un sistema che non ha funzione d'onda può essere descritto dalla matrice densità. La matrice densità non contiene le coordinate q non relative al sistema dato, anche se dipende, di fatto, dallo stato dell'intero sistema chiuso.

La descrizione mediante la matrice densità è la forma piú generale di descrizione quantistica di un sistema. La descrizione mediante

---

[1]) Perché la funzione $\Psi (q, x)$ ammetta tale fattorizzazione (nell'istante dato) la misura, in seguito alla quale è stato creato lo stato dato, deve descrivere completamente il sistema considerato e il resto del sistema chiuso separatamente. Perché $\Psi (q, x)$ conservi questa forma negli istanti successivi è necessario, inoltre, che queste parti del sistema chiuso non interagiscano tra di loro (vedi § 2). Noi non supponiamo ora né l'una né l'altra condizione.

la funzione d'onda è solo un caso particolare corrispondente a una matrice densità della forma $\rho(x, x') = \Psi(x)\Psi^*(x')$. Vi è tra questo caso particolare e il caso generale la seguente importante differenza. Per uno stato che ammette una funzione d'onda (tale stato si chiama *puro*) esiste sempre un sistema completo di processi di misura tale da portare con certezza a risultati determinati (ciò significa matematicamente che Ψ è autofunzione di un operatore). Quanto agli stati che ammettono solamente la matrice densità (sono detti stati *miscelati*), per essi non esiste un sistema completo di misura tale da portare univocamente a risultati prevedibili.

Supponiamo che il sistema considerato sia chiuso o diventato tale a partire da un certo istante. Deduciamo ora l'equazione che determina la variazione della sua matrice densità con il tempo, analoga all'equazione d'onda della funzione Ψ. Il nostro ragionamento può essere semplificato se osserviamo che l'equazione differenziale lineare cercata per $\rho(x, x', t)$ deve essere soddisfatta anche nel caso particolare in cui il sistema ammetta una funzione d'onda, cioè

$$\rho(x, x', t) = \Psi(x, t)\Psi^*(x', t).$$

Derivando rispetto al tempo e utilizzando l'equazione d'onda (8,1), abbiamo

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t} = i\hbar\Psi^*(x', t)\frac{\partial\Psi(x, t)}{\partial t} + i\hbar\Psi(x, t)\frac{\partial\Psi^*(x', t)}{\partial t} =$$

$$= \Psi^*(x', t)\hat{H}\Psi(x, t) - \Psi(x, t)\hat{H}'^*\Psi^*(x', t),$$

dove $\hat{H}$ è l'hamiltoniano del sistema agente sulle funzioni di x e $\hat{H}'$ lo stesso operatore agente sulle funzioni di x'. Le funzioni $\Psi^*(x', t)$ e $\Psi(x, t)$ possono essere portate a destra, rispettivamente, degli operatori $\hat{H}$ ed $\hat{H}'$, e si ottiene cosí l'equazione cercata

$$i\hbar\frac{\partial\rho(x, x', t)}{\partial t} = (\hat{H} - \hat{H}'^*)\rho(x, x', t). \qquad (14,5)$$

Siano $\Psi_n(x, t)$ le funzioni d'onda degli stati stazionari del sistema, cioè le autofunzioni dell'hamiltoniano. Sviluppiamo la matrice densità secondo queste funzioni; lo sviluppo rappresenta una serie doppia

$$\rho(x, x', t) = \sum_m\sum_n a_{mn}\Psi_n^*(x', t)\Psi_m(x, t) =$$

$$= \sum_m\sum_n a_{mn}\psi_n^*(x')\psi_m(x)e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t}. \qquad (14,6)$$

Questo sviluppo ha per la matrice densità un ruolo analogo a quello dello sviluppo (10,3) per le funzioni d'onda. In luogo dell'insieme

dei coefficienti a_n, noi abbiamo qui un insieme di coefficienti con due indici a_{mn}. Queste grandezze godono, evidentemente, come la matrice densità stessa, della proprietà di hermiticità

$$a^*_{nm} = a_{mn}. \tag{14,7}$$

Sostituendo la (14,6) nella (14,4) per il valore medio di una grandezza f abbiamo:

$$\overline{f} = \sum_m \sum_n a_{mn} \int \Psi^*_n(x, t) \hat{f} \Psi_m(x, t)\, dx,$$

ovvero

$$\overline{f} = \sum_m \sum_n a_{mn} f_{nm}(t) = \sum_m \sum_n a_{mn} f_{nm} e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t}, \tag{14,8}$$

dove f_{nm} sono gli elementi di matrice della grandezza f. Questa espressione è analoga alla formula (11,1)[1].

Le grandezze a_{mn} debbono soddisfare disuguaglianze determinate. Gli « elementi diagonali » $\rho(x, x)$ della matrice densità, che determinano la distribuzione di probabilità delle coordinate, debbono essere, evidentemente, grandezze positive. Di conseguenza, dall'espressione (14,6) (dove $x' = x$) segue che la forma quadratica

$$\sum_n \sum_m a_{mn} \xi^*_n \xi_m$$

costruita con i coefficienti a_{mn} (dove ξ_n sono grandezze complesse arbitrarie) deve essere essenzialmente positiva. Ciò impone sulle grandezze a_{mn} delle condizioni note dalla teoria delle forme quadratiche. In particolare, tutti gli elementi diagonali debbono essere positivi:

$$a_{nn} \geqslant 0, \tag{14,9}$$

e ogni terna di grandezze a_{nn}, a_{mm}, a_{mn} deve soddisfare la disuguaglianza

$$a_{nn} a_{mm} \geqslant |a_{mn}|^2. \tag{14,10}$$

Al caso « puro », in cui la matrice densità si riduce a un prodotto di funzioni, corrisponde una matrice a_{mn} della forma:

$$a_{mn} = a_m a^*_n. \tag{14,11}$$

---

1) Le grandezze a_{mn} formano una matrice densità nella rappresentazione dell'energia. La descrizione dello stato di un sistema mediante tale matrice è stata introdotta, introdotta, indipendentemente da *L. Landau* e da *F. Bloch* nel 1927.

Riportiamo un criterio semplice che permette di dire se la matrice a_{mn} definisca uno stato « puro » o « miscelato ». Nel caso puro si ha

$$(a^2)_{mn} = \sum_k a_{mk} a_{kn} = \sum_k a_k^* a_m a_n^* a_k = a_m a_n^* \sum_k |a_k|^2 = a_m a_n^*$$

oppure

$$(a^2)_{mn} = a_{mn}, \tag{14,12}$$

cioè la matrice densità coincide con il suo quadrato.

§ 15. *Quantità di moto*

Consideriamo un sistema chiuso di particelle non soggetto a campi esterni. Poiché tutte le posizioni di tale sistema in blocco sono equivalenti nello spazio, si può affermare che l'hamiltoniano del sistema non cambia in uno spostamento parallelo arbitrario del sistema. È sufficiente richiedere che questa condizione sia soddisfatta per uno spostamento arbitrario infinitesimo perché essa resti soddisfatta anche per ogni spostamento arbitrario finito.

In uno spostamento parallelo infinitesimo $\delta\mathbf{r}$ i raggi vettori $\mathbf{r}_a$ di tutte le particelle (a è l'indice di numerazione della particella) subiscono lo stesso incremento $\delta\mathbf{r}$: $\mathbf{r}_a \to \mathbf{r}_a + \delta\mathbf{r}$. Una funzione qualsiasi delle coordinate delle particelle $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots)$ in tale trasformazione diventa

$$\psi(\mathbf{r}_1 + \delta\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 + \delta\mathbf{r}, \ldots) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots) + \\ + \delta\mathbf{r} \sum_a \nabla_a \psi = \left(1 + \delta\mathbf{r} \sum_a \nabla_a\right) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots)$$

dove ∇_a è l'operatore di derivazione rispetto a $\mathbf{r}_a$. L'espressione

$$1 + \delta\mathbf{r} \sum_a \nabla_a,$$

è l'operatore di spostamento infinitesimo che trasforma $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots)$ in $\psi(\mathbf{r}_1 + \delta\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 + \delta\mathbf{r}, \ldots)$.

Dire che una trasformazione non cambia l'hamiltoniano significa che, se si effettua questa trasformazione sulla funzione $\hat{H}\psi$ si arriva allo stesso risultato che si ottiene effettuando prima la trasformazione sulla funzione ψ alla quale viene quindi applicato l'operatore $\hat{H}$. Matematicamente, questa proprietà può essere scritta come segue. Sia $\hat{O}$ l'operatore che realizza questa trasformazione. Si ha allora $\hat{O}(\hat{H}\psi) = \hat{H}(\hat{O}\psi)$, da cui

$$\hat{O}\hat{H} - \hat{H}\hat{O} = 0,$$

cioè l'hamiltoniano deve commutare con l'operatore $\hat{O}$.

Nel nostro caso, $\hat{O}$ è l'operatore di spostamento infinitesimo. Poiché l'operatore unità (operatore di moltiplicazione per 1) commuta, ovviamente, con ogni operatore, e il fattore costante $\delta\mathbf{r}$ può essere portato davanti ad $\hat{H}$, la condizione $\hat{O}\hat{H} - \hat{H}\hat{O} = 0$ si riduce qui alla condizione

$$\left(\sum_a \nabla_a\right)\hat{H} - \hat{H}\left(\sum_a \nabla_a\right) = 0. \tag{15,1}$$

Come già sappiamo, il fatto che un operatore (che non contiene il tempo esplicitamente) commuti con l'hamiltoniano significa che la grandezza fisica corrispondente a questo operatore è conservativa. La grandezza la cui conservazione per un sistema chiuso segue dalla omogeneità dello spazio è la quantità di moto del sistema (cfr. vol. I, *Meccanica*, § 7). Di conseguenza, la relazione (15,1) esprime la legge di conservazione della quantità di moto nella meccanica quantistica; l'operatore $\sum \nabla_a$ deve corrispondere, a meno di un fattore costante, alla quantità di moto totale del sistema, e ciascun fattore della somma alla quantità di moto di una singola particella.

Il coefficiente di proporzionalità tra l'operatore della quantità di moto $\hat{\mathbf{p}}$ e l'operatore ∇ può essere determinato mediante il passaggio limite alla meccanica classica ed è uguale a $-i\hbar$:

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla, \tag{15,2}$$

o in componenti:

$$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}.$$

Infatti, utilizzando l'espressione limite della funzione d'onda (6,1), abbiamo

$$\hat{\mathbf{p}}\Psi = -i\hbar\frac{i}{\hbar}\Psi\nabla S = \Psi\nabla S,$$

cioè, nell'approssimazione classica, l'azione dell'operatore $\hat{\mathbf{p}}$ si riduce alla moltiplicazione per ∇S. Ma il gradiente dell'azione è precisamente la quantità di moto classica $\mathbf{p}$ della particella (vedi vol. I, *Meccanica*, § 43).

È facile provare che l'operatore (15,2) è, come deve essere, hermitiano. Infatti, per funzioni arbitrarie $\psi(x)$ e $\varphi(x)$, che si annullano all'infinito, abbiamo

$$\int \varphi\hat{p}_x\psi\, dx = -i\hbar\int \varphi\frac{\partial\psi}{\partial x}\, dx = i\hbar\int \psi\frac{\partial\varphi}{\partial x}\, dx = \int \psi\hat{p}_x^*\varphi\, dx,$$

che è la condizione perché l'operatore sia hermitiano.

Poiché il risultato della derivazione delle funzioni rispetto a due variabili differenti non dipende dall'ordine della derivazione, è

evidente che gli operatori delle tre componenti della quantità di moto commutano:

$$\hat{p}_x\hat{p}_y - \hat{p}_y\hat{p}_x = 0, \quad \hat{p}_x\hat{p}_z - \hat{p}_z\hat{p}_x = 0, \quad \hat{p}_y\hat{p}_z - \hat{p}_z\hat{p}_y = 0. \qquad (15,3)$$

Ciò significa che tutte le tre componenti della quantità di moto della particella possono avere simultaneamente valori determinati.

Troviamo le autofunzioni e gli autovalori degli operatori della quantità di moto. Essi sono dati dall'equazione vettoriale

$$-i\hbar\nabla\psi = \mathbf{p}\psi. \qquad (15,4)$$

Le sue soluzioni hanno la forma

$$\psi = \text{costante} \cdot e^{i\mathbf{pr}/\hbar}. \qquad (15,5)$$

L'assegnazione contemporanea delle tre componenti della quantità di moto determina completamente, come si vede, la funzione d'onda della particella. In altri termini, le grandezze p_x, p_y, p_z costituiscono per la particella uno degli insiemi completi possibili di grandezze fisiche. I loro autovalori formano uno spettro continuo che si estende da $-\infty$ a ∞.

Secondo la regola di normalizzazione delle autofunzioni dello spettro continuo (5,4), l'integrale $\int \psi^*_{\mathbf{p}'}\psi_{\mathbf{p}}\, dV$, esteso a tutto lo spazio ($dV = dx\, dy\, dz$), deve essere uguale alla funzione delta $\delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p})$[1]. Tuttavia, per ragioni che risulteranno evidenti nelle successive applicazioni, è piú naturale normalizzare le autofunzioni della quantità di moto della particella alla funzione delta della differenza delle quantità di moto divise per $2\pi\hbar$:

$$\int \psi^*_{\mathbf{p}'}\psi_{\mathbf{p}}\, dV = \delta\left(\frac{\mathbf{p}' - \mathbf{p}}{2\pi\hbar}\right)$$

o, ciò che è lo stesso,

$$\int \psi^*_{\mathbf{p}'}\psi_{\mathbf{p}}\, dV = (2\pi\hbar)^3\, \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \qquad (15,6)$$

(poiché ciascuno dei tre fattori nei quali si scompone la funzione delta è $\delta((p'_x - p_x)/2\pi\hbar) = 2\pi\hbar\delta(p'_x - p_x)$, ecc.).

---

[1]) La funzione delta dell'argomento vettoriale $\mathbf{a}$ (funzione δ tridimensionale) è definita come prodotto di funzioni delta di ciascuna componente del vettore: $\delta(\mathbf{a}) = \delta(a_x)\,\delta(a_y)\,\delta(a_z)$.

Integrando mediante la formula[1])

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\alpha\xi}\,d\xi = \delta(\alpha), \tag{15,7}$$

risulta che per la normalizzazione secondo la (15,6) bisogna porre nelle funzioni (15,5) costante = 1[2]):

$$\psi_{\mathbf{p}} = e^{i\mathbf{pr}/\hbar}. \tag{15,8}$$

Lo sviluppo di una funzione qualsiasi $\psi(\mathbf{r})$ secondo le autofunzioni dell'operatore della quantità di moto è nient'altro che lo sviluppo in integrale di Fourier:

$$\psi(\mathbf{r}) = \int a(\mathbf{p})\,\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})\,\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \int a(\mathbf{p})\,e^{i\mathbf{pr}/\hbar}\,\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \tag{15,9}$$

($d^3p = dp_x\,dp_y\,dp_z$). Conformemente alla formula (5,3), i coefficienti dello sviluppo sono

$$a(\mathbf{p}) = \int \psi(\mathbf{r})\,\psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r})\,dV = \int \psi(\mathbf{r})\,e^{-i\mathbf{pr}/\hbar}\,dV. \tag{15,10}$$

La funzione $a(\mathbf{p})$ puo essere considerata (vedi § 5) come funzione d'onda della particella nella rappresentazione $\mathbf{p}$:

$$|a(\mathbf{p})|^2\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}$$

è la probabilità che la quantità di moto abbia valori nell'intervallo d^3p.

Analogamente all'operatore $\hat{\mathbf{p}}$, che corrisponde alla quantità di moto determinandone le autofunzioni nella rappresentazione delle coordinate, si può introdurre l'operatore $\hat{\mathbf{r}}$ delle coordinate della particella nella rappresentazione $\mathbf{p}$. Esso deve essere definito in modo tale che il valore medio delle coordinate possa essere scritto nella forma

$$\bar{\mathbf{r}} = \int a^*(\mathbf{p})\,\hat{\mathbf{r}}a(\mathbf{p})\,\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{15,11}$$

---

[1]) Il senso convenzionale di questa formula è che la funzione del primo membro dell'uguaglianza gode della proprietà della funzione delta (5,8). Infatti, sostituendo la funzione $\delta(x-a)$, espressa nella forma (15,7), nella (5,8), otteniamo la nota formula integrale di Fourier

$$f(a) = \int_{-\infty}^{\infty}\int f(x)\,e^{i\xi(x-a)}\,dx\,\frac{d\xi}{2\pi}.$$

[2]) Richiamiamo l'attenzione sul fatto che con questa normalizzazione la densità di probabilità è $|\psi|^2 = 1$, cioè la funzione è normalizzata a « una particella nell'unità di volume ». Questa coincidenza di due sensi in una sola normalizzazione non è certamente casuale; vedi la nota alla pag. 214.

D'altra parte, questo valore medio è determinato a partire dalla funzione d'onda $\psi(\mathbf{r})$ dalla formula

$$\bar{\mathbf{r}} = \int \psi^* \mathbf{r} \psi \, dV.$$

Sostituendo $\psi(\mathbf{r})$ nella forma (15,9) ed integrando per parti, abbiamo

$$\mathbf{r}\psi(\mathbf{r}) = \int \mathbf{r} a(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{pr}/\hbar} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \int i\hbar e^{i\mathbf{pr}/\hbar} \frac{\partial a(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Usando quest'espressione e tenendo conto della (15,10), troviamo

$$\bar{\mathbf{r}} = \int\int \psi^*(\mathbf{r}) i\hbar \frac{\partial a(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} e^{i\mathbf{pr}/\hbar} dV \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \int i\hbar a^*(\mathbf{p}) \frac{\partial a(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Confrontando con la (15,11), vediamo che l'operatore del raggio vettore nella rappresentazione $\mathbf{p}$ è

$$\hat{\mathbf{r}} = ih \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}. \tag{15,12}$$

Quanto all'operatore della quantità di moto, esso si riduce in questa rappresentazione alla moltiplicazione per $\mathbf{p}$.

Deduciamo infine, la formula che esprime mediante $\hat{\mathbf{p}}$ l'operatore dello spostamento parallelo nello spazio di una distanza qualsiasi finita $\mathbf{a}$ (e non soltanto infinitesima). Per definizione di tale operatore (indichiamolo con $\hat{T}_{\mathbf{a}}$), si deve avere

$$\hat{T}_{\mathbf{a}} \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}).$$

Sviluppando la funzione $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a})$ in serie di Taylor, abbiamo

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = \psi(\mathbf{r}) + \mathbf{a} \frac{\partial \psi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} + \ldots$$

o, introducendo l'operatore $\hat{\mathbf{p}} = -ih\nabla$:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = \left[1 + \frac{i}{\hbar} \mathbf{a}\hat{\mathbf{p}} + \frac{1}{2}\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{a}\hat{\mathbf{p}}\right)^2 + \ldots\right].$$

L'espressione compresa tra le parentesi quadre è l'operatore

$$\hat{T}_{\mathbf{a}} = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{a}\hat{\mathbf{p}}\right) \tag{15,13}$$

che è *l'operatore dello spostamento finito* voluto.

§ 16. Relazioni di indeterminazione

Stabiliamo le regole di commutazione tra gli operatori della quantità di moto e delle coordinate. Poiché il risultato della derivazione rispetto ad una delle variabili x, y, z e della moltiplicazione per una delle restanti non dipende dall'ordine di queste operazioni, abbiamo

$$\hat{p}_x y - y\hat{p}_x = 0, \quad \hat{p}_x z - z\hat{p}_x = 0 \tag{16,1}$$

e relazioni analoghe per $\hat{p}_y$, $\hat{p}_z$.

Per dedurre le regole di commutazione fra $\hat{p}_x$ e x, scriviamo

$$(\hat{p}_x x - x\hat{p}_x)\psi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\psi) + i\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x} = -i\hbar\psi.$$

Si vede che il risultato dell'azione dell'operatore $\hat{p}_x x - xp_x$ si traduce nella moltiplicazione della funzione per $-i\hbar$; è evidente che lo stesso si può dire della commutazione fra $\hat{p}_y$ e y, fra $\hat{p}_z$ e z. Di conseguenza, abbiamo[1])

$$\hat{p}_x x - x\hat{p}_x = -i\hbar, \quad \hat{p}_y y - y\hat{p}_y = -i\hbar,$$
$$\hat{p}_z z - z\hat{p}_z = -i\hbar. \tag{16,2}$$

Tutte le relazioni (16,1), (16,2) possono essere scritte nella forma

$$\hat{p}_i x_k - x_k\hat{p}_i = -i\hbar\delta_{ik}, \quad i, k = x, y, z. \tag{16,3}$$

Prima di precisare il senso di queste relazioni e le loro conseguenze, scriviamo due formule che ci saranno utili in seguito. Sia $f(\mathbf{r})$ una funzione delle coordinate; si ha allora

$$\hat{\mathbf{p}}f(\mathbf{r}) - f(\mathbf{r})\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla f. \tag{16,4}$$

Infatti,

$$(\hat{\mathbf{p}}f - f\hat{\mathbf{p}})\psi = -i\hbar[\nabla(f\psi) - f\nabla\psi] = -i\hbar\psi\nabla f.$$

Una relazione analoga ha luogo per il commutatore di $\mathbf{r}$ con la funzione dell'operatore della quantità di moto:

$$f'(\hat{\mathbf{p}})\mathbf{r} - \mathbf{r}f(\hat{\mathbf{p}}) = -i\hbar\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}}. \tag{16,5}$$

Questa relazione può essere ricavata come la (16,4) se si fanno i calcoli nella rappresentazione $\mathbf{p}$ e se si utilizza per gli operatori delle coordinate l'espressione (15,12).

Le relazioni (16,1) e (16,2) dimostrano che la coordinata della particella lungo uno degli assi può avere un valore determinato simultaneamente con le componenti della quantità di moto secondo gli altri due assi; la coordinata e la componente della quantità di moto non possono essere determinate simultaneamente lungo uno stesso asse. In particolare, la particella non può trovarsi in un punto determinato dello spazio e, al tempo stesso, avere una quantità di moto determinata $\mathbf{p}$.

Supponiamo che la particella si trovi in una regione finita dello spazio, le cui dimensioni lungo i tre assi sono dell'ordine di Δx, Δy, Δz. Supponiamo inoltre che il valore medio della quantità di moto

---

[1]) Queste relazioni, scoperte nella forma di matrici da *Heisenberg* nel 1925, hanno costituito il punto di partenza nella creazione della meccanica quantistica.

della particella sia $\mathbf{p}_0$. Matematicamente, ciò significa che la funzione d'onda ha la forma $\psi = u(\mathbf{r})\, e^{i\mathbf{p}_0\mathbf{r}/\hbar}$, dove $u(\mathbf{r})$ è una funzione che differisce notevolmente da zero solamente nella regione dello spazio indicata.

Sviluppiamo la funzione ψ in autofunzioni dell'operatore quantità di moto (cioè in integrale di Fourier). I coefficienti $a(\mathbf{p})$ di questo sviluppo sono determinati dagli integrali (15,10) di funzioni della forma $u(\mathbf{r})\, e^{i(\mathbf{p}_0-\mathbf{p})\mathbf{r}/\hbar}$. Perché tale integrale differisca notevolmente da zero, i periodi del fattore oscillante $e^{i(\mathbf{p}_0-\mathbf{p})\mathbf{r}/\hbar}$ debbono essere non piccoli rispetto alle dimensioni Δx, Δy, Δz della regione dove la funzione $u(\mathbf{r})$ non è nulla. Ciò significa che $a(\mathbf{p})$ differirà notevolmente da zero soltanto per valori di $\mathbf{p}$ tali che $(p_{0x} - p_x)\,\Delta x/\hbar \lesssim 1, \ldots$ Dato che $|a(\mathbf{p})|^2$ determina la probabilità dei diversi valori della quantità di moto, gli intervalli dei valori p_x, p_y, p_z dove $a(\mathbf{p})$ è differente da zero non sono altro che gli intervalli di valori che possono contenere le componenti della quantità di moto della particella nello stato considerato. Indicando questi intervalli con Δp_x, Δp_y, Δp_z, abbiamo

$$\Delta p_x \Delta x \sim \hbar, \quad \Delta p_y \Delta y \sim \hbar, \quad \Delta p_z \Delta z \sim \hbar. \tag{16,6}$$

Queste *relazioni di indeterminazione* sono state stabilite da *Heisenberg* nel 1927.

Si vede che quanto maggiore è la precisione della coordinata della particella (cioè quanto piú piccolo è Δx), tanto piú grande è l'indeterminazione Δp_x nel valore della componente della quantità di moto sullo stesso asse, e viceversa. In particolare, se la particella si trova in un punto ben determinato dello spazio ($\Delta x = \Delta y = \Delta z = 0$), allora $\Delta p_x = \Delta p_y = \Delta p_z = \infty$. Ciò significa che tutti i valori della quantità di moto hanno la stessa probabilità. Viceversa, se la particella ha una quantità di moto $\mathbf{p}$ rigorosamente determinata, hanno la stessa probabilità tutte le sue posizioni nello spazio (ciò risulta direttamente dalla funzione d'onda (15,8): il quadrato del modulo non dipende affatto dalle coordinate).

Se la indeterminazione delle coordinate e delle quantità di moto è caratterizzata dalle fluttuazioni quadratiche medie

$$\delta x = \sqrt{\overline{(x-\bar{x})^2}}, \quad \delta p_x = \sqrt{\overline{(p_x-\bar{p}_x)^2}},$$

si può dare una valutazione precisa del minimo valore che può assumere il loro prodotto (*H. Weyl*).

Consideriamo un caso unidimensionale: il pacchetto con funzione d'onda $\psi(x)$ che dipende da una sola coordinata; supponiamo che i valori medi di x e di p_x siano nulli in questo stato. Partiamo dall'evi-

dente disuguaglianza

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left| \alpha x \psi + \frac{d\psi}{dx} \right|^2 dx \geqslant 0,$$

dove α è una costante arbitraria reale. Calcolando questo integrale, osserviamo che

$$\int x^2 |\psi|^2 dx = (\delta x)^2,$$

$$\int \left(x \frac{d\psi^*}{dx} \psi + x\psi^* \frac{d\psi}{dx} \right) dx = \int x \frac{d|\psi|^2}{dx} dx = -\int |\psi|^2 dx = -1,$$

$$\int \frac{d\psi^*}{dx} \frac{d\psi}{dx} dx = -\int \psi^* \frac{d^2\psi}{dx^2} dx = \frac{1}{\hbar^2} \int \psi^* \hat{p}_x^2 \psi \, dx = \frac{1}{\hbar^2} (\delta p_x)^2,$$

e otteniamo

$$\alpha^2 (\delta x)^2 - \alpha + \frac{(\delta p_x)^2}{\hbar^2} \geqslant 0.$$

Perché questo trinomio quadratico (in α) sia positivo per quali che siano i valori di α, il suo discriminante deve essere negativo. Ne risulta la disuguaglianza

$$\delta x \delta p_x \geqslant \frac{\hbar}{2}. \tag{16,7}$$

Il valore minimo del prodotto è uguale a $\hbar/2$.

Questo valore si ottiene nei pacchetti d'onda descritti da funzioni della forma

$$\psi = \frac{1}{(2\pi)^{1/4} \sqrt{\delta x}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_0 x - \frac{x^2}{4(\delta x)^2} \right), \tag{16,8}$$

dove p_0 e δx sono costanti. Le probabilità dei diversi valori della coordinata in questo stato sono

$$|\psi|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta x} \exp\left(-\frac{x^2}{2(\delta x)^2} \right),$$

cioè sono distribuite attorno all'origine delle coordinate (il valore medio $\bar{x} = 0$) secondo la legge di Gauss con la fluttuazione quadratica media δx. La funzione d'onda nella rappresentazione **p** è:

$$a(p_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-ip_x x/\hbar} dx.$$

Il calcolo dell'integrale conduce a un'espressione della forma

$$a(p_x) = \text{costante} \cdot \exp\left(-\frac{(\delta x)^2 (p_x - p_0)^2}{\hbar^2} \right).$$

La distribuzione delle probabilità dei valori della quantità di moto, $|a(p_x)|^2$, ha pure la forma gaussiana attorno alla media $\bar{p}_x = p_0$ con la fluttuazione quadratica media $\delta p_x = \hbar/2\delta x$, in modo che il prodotto $\delta p_x \delta x$ assume precisamente il valore $\hbar/2$.

Infine, deduciamo ancora una relazione utile. Siano f e g due grandezze fisiche i cui operatori soddisfano alla regola di commutazione

$$\hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f} = -i\hbar\hat{c}, \tag{16,9}$$

dove $\hat{c}$ è l'operatore di una grandezza fisica c. Nel secondo membro dell'uguaglianza abbiamo introdotto il fattore $\hbar$ in accordo con il fatto che nel limite classico (cioè per $\hbar \to 0$) tutti gli operatori delle grandezze fisiche si riducono alla moltiplicazione per queste grandezze e sono mutuamente commutativi. Cosí, nel caso « quasi-classico », si può, in prima approssimazione, considerare come nullo il secondo membro dell'uguaglianza (16,9). Nell'approssimazione successiva, si può sostituire l'operatore $\hat{c}$ con l'operatore di moltiplicazione ordinaria per c. Si ha allora:

$$\hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f} = -i\hbar c.$$

Questa uguaglianza è precisamente analoga alla relazione $\hat{p}_x x - x\hat{p}_x = -i\hbar$, con una sola differenza che in luogo di $\hbar$ vi è la grandezza $\hbar c$ [1]). Possiamo dedurre per analogia con la relazione $\Delta x \Delta p_x \sim \hbar$, che, nel caso quasi-classico, si ha per le grandezze f e g la relazione di indeterminazione

$$\Delta f \, \Delta g \sim \hbar c. \tag{16,10}$$

In particolare, se una delle grandezze è l'energia ($f \equiv H$), e l'operatore dell'altra (g) non dipende esplicitamente dal tempo, si ha, conformemente alla (9,2), $c = \dot{g}$, e la relazione d'indeterminazione nel caso quasi classico è

$$\Delta E \, \Delta g \sim \hbar \dot{g}. \tag{16,11}$$

---

[1]) La grandezza classica c è la parentesi di Poisson delle grandezze f e g; (vedi la nota alla pag. 45).

Capitolo III

EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

§ 17. *Equazione di Schrödinger*

La forma dell'equazione d'onda di un sistema fisico è determinata dal suo hamiltoniano che acquista perciò un'importanza fondamentale in tutto l'apparato matematico della meccanica quantistica.

La forma dell'hamiltoniano di una particella libera si può stabilire partendo dalle condizioni generali imposte al sistema fisico dalla omogeneità e dall'isotropia dello spazio, nonché dal principio della relatività di Galilei. Nella meccanica classica, queste condizioni conducono alla dipendenza quadratica dell'energia della particella dalla sua quantità di moto: $E = p^2/2m$, dove la costante m si chiama la massa della particella (vedi vol. I, *Meccanica*, § 4). Nella meccanica quantistica, le stesse proprietà dello spazio conducono ad un'identica relazione per gli autovalori dell'energia e della quantità di moto delle grandezze conservative misurabili simultaneamente (per una particella libera).

Affinché la relazione $E = p^2/2m$ valga per tutti gli autovalori dell'energia e della quantità di moto, essa deve valere ugualmente per i loro operatori:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2). \tag{17,1}$$

Sostituendo in quest'ultima la (15,2), otteniamo l'hamiltoniano di una particella libera in moto nella forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta, \tag{17,2}$$

dove $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ è l'operatore di Laplace.

L'hamiltoniano di un sistema di particelle non interagenti è uguale alla somma degli hamiltoniani di ciascuna particella:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_a \frac{\Delta_a}{m_a}. \tag{17,3}$$

dove a è l'indice di numerazione della particella; Δ_a è l'operatore di Laplace nel quale la derivazione va fatta rispetto alle coordinate della a-esima particella.

Nella meccanica classica (non relativistica), il sistema di particelle interagenti è descritto aggiungendo alla funzione di Hamilton, relativa al sistema di particelle libere, il termine dell'energia potenziale d'interazione $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots)$ che è una funzione delle coordinate delle particelle. Aggiunta all'hamiltoniana del sistema di particelle libere fornisce la funzione di Hamilton che descrive anche nella meccanica quantistica un sistema di particelle interagenti[1]):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{\Delta_a}{m_a} + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots); \tag{17,4}$$

il primo termine può essere considerato come l'operatore dell'energia cinetica, il secondo come l'operatore dell'energia potenziale. In particolare, l'hamiltoniano di una particella sottoposta ad un campo esterno è

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(x, y, z), \tag{17,5}$$

dove $U(x, y, z)$ è l'energia potenziale della particella nel campo esterno.

Sostituendo le espressioni (17,2) - (17,5) nell'equazione generale (8,1) otteniamo le equazioni d'onda dei sistemi corrispondenti. Scriviamo ora l'equazione d'onda di una particella sottoposta ad un campo esterno

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + U(x, y, z)\Psi. \tag{17,6}$$

L'equazione (10,2), che determina gli stati stazionari, assume la forma

$$\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + [E - U(x, y, z)]\psi = 0. \tag{17,7}$$

Le equazioni (17,6) e (17,7) furono ottenute da *Schrödinger* nel 1926 e sono dette *equazioni di Schrödinger*.

Per una particella libera l'equazione (17,7) ha la forma

$$\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + E\psi = 0. \tag{17,8}$$

Questa equazione ha soluzioni finite in tutto lo spazio per qualunque valore positivo dell'energia E. Queste soluzioni per gli stati aventi direzioni del moto determinate sono le autofunzioni dell'operatore della quantità di moto, dove $E = p^2/2m$. Le funzioni d'onda totali (dipendenti dal tempo) di tali stati stazionari hanno la forma

$$\Psi = \text{costante} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \mathbf{pr})}. \tag{17,9}$$

---

[1]) Questa affermazione non è certamente una conseguenza logica dei princípi fondamentali della meccanica quantistica; essa deve essere considerata come conseguenza di dati sperimentali.

Ogni funzione di questo tipo, descrivente *un'onda piana*, descrive uno stato in cui la particella ha energia E e quantità di moto $\mathbf{p}$ determinate. La frequenza di quest'onda è $E/\hbar$ e il suo vettore d'onda $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$; la lunghezza d'onda corrispondente $\lambda = 2\pi\hbar/p$ è detta *lunghezza d'onda di de Broglie*[1]).

Lo spettro energetico di una particella libera è quindi continuo e si estende da zero a $+\infty$. Ciascuno di questi autovalori (ad eccezione del valore $E = 0$) è degenere, e con ordine di degenerazione infinito. Infatti, a ciascun valore di E non nullo corrisponde un'infinità di autofunzioni (17,9) che si distinguono per la direzione del vettore $\mathbf{p}$ di modulo fissato.

Vediamo come si consegue il limite classico dell'equazione di Schrödinger considerando, per semplicità, il caso di una sola particella in un campo esterno. Sostituendo nell'equazione di Schrödinger (17,6) l'espressione limite (6,1) della funzione d'onda $\Psi = ae^{iS/\hbar}$, dopo la derivazione otteniamo,

$$a\frac{\partial S}{\partial t} - i\hbar\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{a}{2m}(\nabla S)^2 - \frac{i\hbar}{2m}a\Delta S - \frac{i\hbar}{m}\nabla S\nabla a - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta a + Ua = 0.$$

Questa equazione contiene termini reali puri e immaginari puri (ricordiamo che S ed a sono reali); eguagliando separatamente a zero gli uni e gli altri, otteniamo due equazioni:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + U - \frac{\hbar^2}{2ma}\Delta a = 0,$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{a}{2m}\Delta S + \frac{1}{m}\nabla S\nabla a = 0.$$

Trascurando nella prima di queste equazioni il termine contenente $\hbar^2$, otteniamo

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + U = 0, \tag{17,10}$$

cioè, come doveva essere, l'equazione classica di Hamilton-Jacobi per l'azione S della particella. Si vede, intanto, che per $\hbar \to 0$ la meccanica classica resta valida fino a termini del primo ordine in $\hbar$ (e non di ordine zero).

La seconda delle equazioni ricavate può essere trascritta, moltiplicandola per $2a$, nella forma

$$\frac{\partial a^2}{\partial t} + \operatorname{div}\left(a^2\frac{\nabla S}{m}\right) = 0. \tag{17,11}$$

Questa equazione ha un senso fisico evidente: a^2 è la densità di probabilità di trovare una particella in una certa parte dello spazio

[1]) Il concetto d'onda legata a una particella è stato introdotto da *Louis de Broglie* nel 1924.

($|\Psi|^2 = a^2$); $\nabla S/m = \mathbf{p}/m$ è la velocità classica $\mathbf{v}$ della particella. Quindi, l'equazione (17,11) non è che l'equazione di continuità, che mostra che la densità di probabilità « si sposta » secondo le leggi della meccanica classica con la velocità classica $\mathbf{v}$ in ogni punto.

PROBLEMA

Trovare la legge di trasformazione di una funzione d'onda nella trasformazione di Galilei.

Soluzione. Trasformiamo la funzione d'onda del moto libero della particella (dell'onda piana). Poiché ogni funzione Ψ può essere sviluppata in onde piane, si può trovare quindi la legge di trasformazione anche di una funzione d'onda arbitraria.

Le onde piane nei sistemi di riferimento K e K' (K' si muove rispetto a K alla velocità $\mathbf{V}$) sono:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \text{costante} \cdot e^{i(\mathbf{pr} - Et)/\hbar}, \quad \Psi'(\mathbf{r}', t) = \text{costante} \cdot e^{i(\mathbf{p'r'} - E't)/\hbar},$$

dove $\mathbf{r} = \mathbf{r}' + \mathbf{V}t$, e le quantità di moto e le energie della particella nei due sistemi sono legati dalle formule

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}' + m\mathbf{V}, \quad E = E' + \mathbf{Vp}' + \frac{mV^2}{2}.$$

(vedi vol. I, *Meccanica*, § 8). Sostituendo queste espressioni in Ψ, otteniamo

$$\Psi(\mathbf{r}, t) - \Psi'(\mathbf{r}', t) \exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(m\mathbf{Vr}' + \frac{mV^2}{2}t\right)\right] =$$
$$= \Psi'(\mathbf{r} - \mathbf{V}t, t) \exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(m\mathbf{Vr} - \frac{mV^2}{2}t\right)\right]. \qquad (1)$$

Scritta in questo modo, la formula non contiene piú grandezze che caratterizzano il moto libero della particella, ed esprime la legge generale di trasformazione della funzione d'onda di uno stato arbitrario della particella. Per un sistema di particelle, l'esponente nella (1) deve contenere una somma estesa a tutte le particelle.

§ 18. *Proprietà fondamentali dell'equazione di Schrödinger*

Le condizioni alle quali debbono soddisfare le soluzioni dell'equazione di Schrödinger hanno un carattere molto generale. Innanzitutto, la funzione d'onda deve essere monodroma e continua in tutto lo spazio. La condizione di continuità si conserva ugualmente nei casi in cui il campo $U(x, y, z)$ ha superfici di discontinuità. Su tali superfici sia la funzione d'onda che le sue derivate debbono restare continue. Tuttavia, la continuità delle derivate non sussiste se l'energia potenziale U diventa infinita al di fuori dalla superficie. La particella non può penetrare, in generale, in una regione dello spazio dove $U = \infty$, cioè dappertutto in questa regione si deve avere $\psi = 0$. La continuità di ψ esige che ψ si annulli sul contorno di questa regione; quanto alle derivate di ψ, esse subiscono allora, in generale, un salto.

Se il campo $U(x, y, z)$ non diventa infinito da nessuna parte, anche la funzione d'onda deve essere finita in tutto lo spazio. Questa condizione deve essere ugualmente soddisfatta nei casi in cui U diventa infinito in un punto, ma non troppo rapidamente: come $1/r^s$, dove $s < 2$ (vedi anche § 35).

Sia $U_{\min}$ il valore minimo della funzione $U(x, y, z)$. Poiché l'hamiltoniano della particella è la somma di due termini e cioè degli operatori dell'energia cinetica $\hat{T}$ e dell'energia potenziale, il valore medio dell'energia in qualunque stato è uguale alla somma $\overline{E} = \overline{T} + \overline{U}$. Ma tutti gli autovalori dell'operatore $\hat{T}$ (coincidente con l'hamiltoniano della particella libera) sono positivi; di conseguenza, anche per il valore medio si ha $\overline{T} \geqslant 0$. Tenendo conto dell'ovvia disuguaglianza $\overline{U} > U_{\min}$, troviamo che anche $\overline{E} > U_{\min}$. Poiché questa disuguaglianza ha luogo per ogni stato, è evidente che essa sussiste anche per tutti gli autovalori dell'energia

$$E_n > U_{\min}. \tag{18,1}$$

Consideriamo una particella sotto l'azione di un campo di forza che si annulla all'infinito; definiremo, come si usa fare, la funzione $U(x, y, z)$ in modo tale che essa si annulli all'infinito. È facile vedere che lo spettro degli autovalori negativi dell'energia sarà in questo caso discreto, cioè tutti gli stati con $E < 0$ in un campo che si annulla all'infinito sono legati. Infatti, negli stati stazionari dello spettro continuo, corrispondenti a un moto infinito, la particella si trova all'infinito (cfr. § 10). La presenza del campo a distanze sufficientemente grandi è trascurabile e il moto della particella può essere considerato come libero; in un moto libero, però, l'energia può essere solamente positiva.

Al contrario, gli autovalori positivi formano uno spettro continuo e corrispondono a un moto infinito; per $E > 0$, l'equazione di Schrödinger non ha, in generale, (nel campo considerato) soluzioni tali che l'integrale $\int |\psi|^2 \, dV$ sia convergente[1]).

Osserviamo che in meccanica quantistica una particella nel moto finito può venire a trovarsi anche nelle regioni dello spazio in cui $E < U$; anche se la probabilità $|\psi|^2$ di presenza della particella tende rapidamente a zero all'interno di una tale regione, essa è però differente da zero a tutte le distanze finite. A questo riguardo esiste una differenza di principio dalla meccanica classica dove la particella non può penetrare in nessun modo in una regione in cui $U > E$. Nella meccanica classica, l'impossibilità di penetrare in questa regione è dovuta al fatto che, per $E < U$, l'energia cinetica sarebbe

[1]) Dal punto di vista puramente matematico, bisogna, però, fare la riserva che per certe forme della funzione $U(x, y, z)$ (priva di significato fisico) dallo spettro continuo può scomparir un insieme discreto di valori.

negativa, cioè la velocità sarebbe immaginaria. Nella meccanica quantistica, gli autovalori dell'energia cinetica sono ugualmente positivi; cionondimeno, non vi è nessuna contraddizione, perché se un processo di misura localizza la particella in un punto determinato dello spazio, il processo stesso perturba lo stato della particella in modo tale che essa cessa di avere un'energia cinetica determinata.

Se in tutto lo spazio $U(x, y, z) > 0$ (mentre si ha sempre che $U \to 0$ all'infinito), in virtú della disuguaglianza (18,1), si ha $E_n > 0$. Poiché, d'altra parte, per $E > 0$ lo spettro deve essere continuo, ne risulta che nel caso considerato lo spettro discreto è assente, cioè è possibile soltanto un moto infinito della particella.

Supponiamo che U tenda a $-\infty$ in un punto (che prendiamo per origine delle coordinate) secondo la legge

$$U \approx -\alpha/r^3 \qquad (\alpha > 0). \tag{18,2}$$

Consideriamo una funzione d'onda finita in una piccola regione (di raggio r_0) attorno all'origine delle coordinate e nulla all'esterno di questa regione. L'indeterminazione nei valori delle coordinate della particella in tale pacchetto d'onda è dell'ordine di r_0; di conseguenza, l'indeterminazione nel valore della quantità di moto è $\sim \hbar/r_0$. Il valore medio dell'energia cinetica in questo stato è dell'ordine di $\hbar^2/mr_0^2$ e il valore medio dell'energia potenziale $\sim -\alpha/r_0^s$. Supponiamo dapprima che $s > 2$. Allora la somma

$$\frac{\hbar^2}{mr_0^2} - \frac{\alpha}{r_0^s}$$

prende, per r_0 sufficientemente piccole, valori negativi arbitrariamente grandi in valore assoluto. Ma se l'energia media può prendere tali valori, ciò significa in ogni caso che esistono autovalori negativi dell'energia arbitrariamente grandi in valore assoluto. A livelli energetici con grandi $|E|$ corrisponde un moto della particella localizzato in una regione molto piccola dello spazio attorno all'origine delle coordinate. Lo stato « fondamentale » sarà quello in cui una particella si trova all'origine delle coordinate, cioè avverrà una « caduta » della particella nel punto $r = 0$.

Se invece $s < 2$, l'energia non può prendere valori negativi arbitrariamente grandi in valore assoluto. Lo spettro discreto comincia da un certo valore negativo finito. In questo caso, la caduta della particella nel centro non avviene. Osserviamo che in meccanica classica la caduta di una particella nel centro è, in linea di massima, possibile in ogni campo attrattivo (cioè per tutte le s positive). Il caso in cui $s = 2$ verrà esaminato a parte nel § 35.

Esaminiamo ora il carattere dello spettro energetico in funzione del comportamento del campo a grandi distanze. Supponiamo che, per $r \to \infty$, l'energia potenziale, essendo negativa, tenda a zero secondo la legge (18,2) (in questa formula r è ora grande). Conside-

riamo un pacchetto d'onda che « riempie » uno strato sferico di raggio r_0 molto grande e di spessore $\Delta r \ll r_0$. L'energia cinetica sarà allora dell'ordine di grandezza $\hbar^2/m\,(\Delta r)^2$ e l'energia potenziale dell'ordine $-\alpha/r_0^s$. Aumentiamo r_0, aumentando nello stesso tempo Δr (in modo che Δr cresca proporzionalmente a r_0). Se $s < 2$, la somma $\hbar^2/m\,(\Delta r)^2 - \alpha/r_0^s$, per r_0 sufficientemente grandi, diventerà negativa. Ne segue che esistono degli stati stazionari con energia negativa nei quali la particella può trovarsi con una notevole probabilità a grandi distanze dall'origine delle coordinate. Ma ciò significa che esistono livelli energetici negativi arbitrariamente piccoli in valore assoluto (bisogna tener presente che nelle regioni dello spazio in cui $U > E$ le funzioni d'onda si smorzano rapidamente). Dunque, nel caso considerato, lo spettro discreto contiene un'infinità di livelli che si addensano verso il livello $E = 0$.

Se il campo decresce all'infinito come $-1/r^s$ con $s > 2$, non esistono allora livelli energetici negativi arbitrariamente piccoli in valore assoluto. Lo spettro discreto finisce a partire da un livello non nullo in valore assoluto, cosicché il numero totale di livelli è finito.

L'equazione di Schrödinger per funzioni d'onda ψ degli stati stazionari è, come pure le condizioni poste alle sue soluzioni, reale. Di conseguenza, le sue soluzioni possono essere sempre scelte reali[1]). Per quanto riguarda le autofunzioni dei valori non degeneri dell'energia, esse diventano automaticamente reali a meno di un fattore di fase non essenziale. Infatti, ψ^* soddisfa la stessa equazione cui soddisfa ψ e, di conseguenza, è anche una autofunzione corrispondente allo stesso valore dell'energia; quindi, se questo valore non è degenere, ψ e ψ^* debbono essere sostanzialmente identiche, cioè si possono distinguere soltanto per un fattore costante (con modulo uguale all'unità). Quanto alle funzioni d'onda corrispondenti a uno stesso livello degenere dell'energia, esse non sono necessariamente reali, ma si può sempre, mediante combinazioni lineari appropriate, ottenere un insieme di funzioni reali.

Le funzioni d'onda complete Ψ (dipendenti dal tempo) sono determinate, invece, da un'equazione i cui coefficienti contengono i. Tuttavia, questa equazione conserva la sua forma se in essa si cambia t in $-t$ e se contemporaneamente si passa alla sua complessa coniugata[2]). Di conseguenza, si possono sempre scegliere le funzioni Ψ tali che Ψ e Ψ^* si distinguano soltanto per il segno del tempo.

Come è noto, le equazioni della meccanica classica non cambiano nella *inversione del tempo*, cioè se si cambia il segno al tempo. Nella meccanica quantistica, la simmetria rispetto alle due direzioni del

---

[1]) Queste affermazioni non sono valide per sistemi che si trovano in un campo magnetico.

[2]) Si suppone che l'energia potenziale U non dipenda esplicitamente dal tempo: il sistema o è chiuso, o si trova in un campo costante (non magnetico).

tempo si esprime, come si vede, nell'invarianza dell'equazione d'onda allorché si cambia il segno di t e si sostituisce contemporaneamente Ψ con Ψ^*. Tuttavia, bisogna ricordare che questa simmetria riguarda qui soltanto le equazioni e non il concetto stesso di misura, che ha un ruolo fondamentale nella meccanica quantistica (come è stato già sottolineato nel § 7).

§ 19. *Densità di corrente*

Nella meccanica classica la velocità di una particella $\mathbf{v}$ è legata alla sua quantità di moto dalla relazione $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$. Nella meccanica quantistica, come c'era da aspettarsi, una relazione analoga esiste tra gli operatori corrispondenti. È facile dimostrarlo, calcolando l'operatore $\hat{\mathbf{v}} = \hat{\dot{\mathbf{r}}}$ secondo la regola generale di derivazione degli operatori rispetto al tempo (9,2):

$$\hat{\mathbf{v}} = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\mathbf{r} - \mathbf{r}\hat{H}).$$

Utilizzando per H l'espressione (17,5) e la formula (16,5), otteniamo

$$\hat{\mathbf{v}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m}. \tag{19,1}$$

È evidente che le stesse relazioni avranno luogo anche tra gli autovalori della velocità e della quantità di moto, nonché tra i loro valori medi in uno stato qualsiasi.

La velocità, come pure la quantità di moto di una particella, non può avere un valore determinato contemporaneamente alle sue coordinate. Ma la velocità moltiplicata per un intervallo infinitesimo di tempo dt determina lo spostamento della particella nel tempo dt. Di conseguenza, il fatto che la velocità non può esistere simultaneamente con le coordinate significa che, se la particella si trova in un dato istante in un punto dato dello spazio, nell'istante successivo infinitamente vicino la sua posizione non sarà piú determinata.

Diamo una formula utile per l'operatore $\hat{\dot{f}}$ della derivata rispetto al tempo di una grandezza $f(\mathbf{r})$, funzione del raggio vettore della particella. Poiché f commuta con $U(\mathbf{r})$, abbiamo

$$\hat{\dot{f}} = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}f - f\hat{H}) = \frac{i}{2m\hbar}(\hat{\mathbf{p}}^2 f - f\hat{\mathbf{p}}^2).$$

Applicando la (16,4), scriviamo

$$\hat{\mathbf{p}}^2 f = \hat{\mathbf{p}}(f\hat{\mathbf{p}} - i\hbar\nabla f), \quad f\hat{\mathbf{p}}^2 = (\hat{\mathbf{p}}f + i\hbar\nabla f)\hat{\mathbf{p}}$$

e troviamo la formula voluta

$$\hat{\dot{f}} = \frac{1}{2m}(\hat{\mathbf{p}}\nabla f + \nabla f \cdot \hat{\mathbf{p}}). \tag{19,2}$$

Troviamo ora l'operatore dell'accelerazione. Abbiamo

$$\hat{\dot{\mathbf{v}}} = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{\mathbf{v}} - \hat{\mathbf{v}}\hat{H}) = \frac{i}{m\hbar}(\hat{H}\hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}}\hat{H}) = \frac{i}{m\hbar}(U\hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}}U).$$

Utilizzando la formula (16,4), troviamo

$$m\hat{\dot{\mathbf{v}}} = -\nabla U. \tag{19,3}$$

Questa equazione operatoriale ha precisamente la stessa forma dell'equazione del moto (equazione di Newton) della meccanica classica.

L'integrale $\int |\Psi|^2 dV$ esteso ad un volume finito V è la probabilità di trovare la particella in questo volume. Calcoliamo la derivata di questa grandezza rispetto al tempo. Abbiamo

$$\frac{d}{dt}\int |\Psi|^2 dV = \int \left(\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial t} + \Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right) dV =$$

$$= \frac{i}{\hbar}\int (\Psi\hat{H}^*\Psi^* - \Psi^*\hat{H}\Psi)\, dV.$$

Sostituendo in questa espressione

$$\hat{H} = \hat{H}^* = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(x, y, z)$$

ed utilizzando l'identità

$$\Psi\Delta\Psi^* - \Psi^*\Delta\Psi = \operatorname{div}(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi),$$

otteniamo

$$\frac{d}{dt}\int |\Psi|^2 dV = -\int \operatorname{div}\mathbf{j}\, dV,$$

dove $\mathbf{j}$ è il vettore[1])

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2m}(\Psi \operatorname{grad}\Psi^* - \Psi^* \operatorname{grad}\Psi) = \frac{1}{2m}(\Psi\hat{\mathbf{p}}^*\Psi^* + \Psi^*\hat{\mathbf{p}}\Psi). \tag{19,4}$$

L'integrale di div $\mathbf{j}$ può essere trasformato, applicando il teorema di Gauss, nell'integrale esteso ad una superficie chiusa che delimita il volume V:

$$\frac{d}{dt}\int |\Psi|^2 dV = -\oint \mathbf{j}\, d\mathbf{f}. \tag{19,5}$$

Da qui si vede che il vettore $\mathbf{j}$ può essere chiamato vettore *densità di corrente di probabilità*, o meglio, vettore *densità di corrente*. L'integrale di questo vettore su una superficie è la probabilità che la par-

---

[1]) Se ψ è scritta nella forma $|\psi|\, e^{i\alpha}$, si ha allora

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{m}|\psi|^2 \operatorname{grad}\alpha. \tag{19,4a}$$

ticella attraversi questa superficie nell'unità di tempo. Il vettore **j** e la densità di probabilità $|\Psi|^2$ soddisfano l'equazione

$$\frac{\partial |\Psi|^2}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \tag{19,6}$$

analoga all'equazione classica di continuità.

La funzione d'onda del moto libero — l'onda piana (17,9) — può essere normalizzata in modo tale che essa descriva la corrente di particelle di densità uguale all'unità (corrente in cui per un elemento unitario della sua sezione trasversale passa in media una particella nell'unità di tempo). Tale funzione è

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{v}} e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \mathbf{pr})}, \tag{19,7}$$

dove v è la velocità della particella. Infatti, sostituendo questa espressione nella (19,4), otteniamo $\mathbf{j} = \mathbf{p}/mv$, cioè il vettore unitario orientato nella direzione del moto.

È utile mostrare in che modo dall'equazione di Schrödinger derivi direttamente l'ortogonalità delle funzioni d'onda di stati con energie differenti. Siano ψ_m e ψ_n due tali funzioni; esse soddisfano le equazioni

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_m + U\psi_m = E_m\psi_m,$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_n^* + U\psi_n^* = E_n\psi_n^*.$$

Moltiplichiamo la prima di esse per ψ_n^*, la seconda per ψ_m e sottraiamo membro a membro, si ottiene

$$(E_m - E_n)\,\psi_m\psi_n^* = \frac{\hbar^2}{2m}(\psi_m\Delta\psi_n^* - \psi_n^*\Delta\psi_m) = \frac{\hbar^2}{2m}\operatorname{div}(\psi_m\nabla\psi_n^* - \psi_n^*\nabla\psi_m).$$

Se integriamo ora i due membri dell'equazione su tutto lo spazio, il secondo membro, trasformato mediante il teorema di Gauss, si annulla e si ottiene

$$(E_m - E_n)\int \psi_m\psi_n^*\,dV = 0,$$

da cui, poiché si suppone $E_m \neq E_n$, risulta la relazione di ortogonalità voluta

$$\int \psi_m\psi_n^*\,dV = 0.$$

§ 20. *Principio variazionale*

L'equazione di Schrödinger nella forma generale $\hat{H}\psi = E\psi$ può essere dedotta dal principio variazionale

$$\delta \int \psi^* (\hat{H} - E) \psi \, dq = 0. \tag{20,1}$$

Poiché ψ è complessa, si può variare ψ e ψ^* indipendentemente. Variando rispetto a ψ^* abbiamo

$$\int \delta\psi^* (\hat{H} - E) \psi \, dq = 0,$$

da cui, essendo $\delta\psi^*$ arbitraria, si ottiene la relazione voluta $\hat{H}\psi = E\psi$. La variazione rispetto a ψ non dà niente di nuovo. Infatti variando in ψ e utilizzando l'hermiticità dell'operatore $\hat{H}$, abbiamo

$$\int \psi^* (\hat{H} - E) \delta\psi \, dq = \int \delta\psi (\hat{H}^* - E) \psi^* \, dq = 0,$$

da cui si ricava l'equazione complessa coniugata $\hat{H}^*\psi^* = E\psi^*$.

Il principio variazionale (20,1) esige che l'integrale abbia un valore estremale non condizionato. Esso può essere scritto in un'altra forma, considerando E come moltiplicatore di Lagrange nel problema di un valore estremale condizionato

$$\delta \int \psi^* \hat{H} \psi \, dq = 0 \tag{20,2}$$

con la condizione supplementare

$$\int \psi\psi^* \, dq = 1. \tag{20,3}$$

Il valore minimo (sotto la condizione supplementare (20,3)) dell'integrale (20,2) rappresenta il primo degli autovalori dell'energia, cioè l'energia E_0 dello stato normale. La funzione ψ realizzante questo minimo è, rispettivamente, la funzione d'onda ψ_0 dello stato fondamentale[1]). Quanto alle funzioni d'onda ψ_n ($n > 0$) degli stati stazionari successivi, esse corrispondono soltanto a valori estremali e non al minimo vero dell'integrale.

Per dedurre dalla condizione di minimo dell'integrale (20,2) la funzione d'onda ψ_1 e l'energia E_1 successive allo stato fondamentale, bisogna prendere come funzioni ψ possibili soltanto le funzioni che soddisfano sia la condizione di normalizzazione (20,3) che la condi-

---

[1]) Piú avanti, in questo paragrafo, noi considereremo come reali le funzioni d'onda ψ poiché tali possono essere sempre scelte (in assenza di un campo magnetico).

zione di ortogonalità rispetto alla funzione d'onda ψ_0 dello stato fondamentale $\int \psi\psi_0\, dq = 0$. In generale, se si conoscono le funzioni d'onda $\psi_0, \psi_1, \ldots, \psi_{n-1}$ dei primi n stati (gli stati sono ordinati secondo l'energia nel senso crescente), la funzione d'onda dello stato successivo realizza un minimo dell'integrale (20,2) sotto condizioni supplementari:

$$\int \psi^2\, dq = 1, \quad \int \psi\psi_m\, dq = 0, \quad m = 0, 1, 2, \ldots, n-1. \qquad (20,4)$$

Enunciamo ora alcuni teoremi generali che possono essere dimostrati basandosi sul principio variazionale[1]).

La funzione d'onda ψ_0 dello stato normale non si annulla (si dice ancora che essa non ha nodi) per nessun valore finito delle coordinate[2]). In altri termini, essa ha lo stesso segno in tutto lo spazio. Ne segue che le funzioni d'onda ψ_n $(n > 0)$ degli altri stati stazionari ortogonali a ψ_0 hanno obbligatoriamente dei nodi (se anche ψ_n fosse di segno costante, l'integrale $\int \psi_0\psi_n dq$ non potrebbe annullarsi).

Inoltre, dato che ψ_0 non ha nodi, il livello energetico normale non può essere degenere. Infatti, supponiamo il contrario, e siano ψ_0 e ψ_0' due autofunzioni diverse corrispondenti al livello E_0. Ogni combinazione lineare $c\psi_0 + c'\psi_0'$ sarà anche essa un'autofunzione; ma scegliendo in modo appropriato le costanti c e c', si può sempre annullare questa funzione in ogni dato punto dello spazio, cioè si otterrebbe una autofunzione avente dei nodi.

Se il moto ha luogo in una regione limitata dello spazio, sul contorno di questa regione deve essere $\psi = 0$ (vedi § 18). Per determinare i livelli energetici bisogna trovare, per mezzo del principio variazionale il valore minimo dell'integrale (20,2) con questa condizione al contorno. Il teorema sull'assenza di nodi della funzione d'onda dello stato normale dice qui che ψ_0 non si annulla in nessun punto all'interno della regione considerata.

Si osservi che all'aumentare delle dimensioni della regione del moto tutti i livelli energetici E_n si abbassano, ciò risulta direttamente dal fatto che con l'estendersi della regione cresce l'insieme delle possibili funzioni che realizzano il valore minimo dell'integrale, e come risultato, questo minimo può solo diminuire.

---

[1]) La dimostrazione dei teoremi sugli zeri delle autofunzioni (vedi anche il paragrafo seguente) si può trovare nei libri: M. Lavrentiev e L. Lusternik, *Corso di calcolo variazionale*, 2ª edizione, cap. IX, Gostechizdat, 1950; R. Courant e D. Hilbert, *Methods of Mathematical Physics* (Interscience, New York, 1953, vol. 1, cap. 6).

[2]) Questo teorema (come i suoi corollari) non vale, in generale, per le funzioni d'onda di sistemi composti da piú particelle identiche (vedi la fine del § 63).

L'espressione

$$\int \psi \hat{H} \psi \, dq = \int \left[-\sum_a \frac{\hbar^2}{2m_a} \psi \Delta_a \psi + U \psi^2 \right] dq$$

per gli stati dello spettro discreto di un sistema di particelle può essere scritta sotto un'altra forma, piú comoda per l'esecuzione della variazione. Nel primo termine dell'espressione integranda scriviamo

$$\psi \Delta_a \psi = \operatorname{div}_a (\psi \nabla_a \psi) - (\nabla_a \psi)^2.$$

L'integrale di $\operatorname{div}_a (\psi \nabla_a \psi)$ su dV_a si trasforma in un integrale su una superficie chiusa infinitamente lontana e poiché le funzioni d'onda degli stati dello spettro discreto vanno a zero abbastanza rapidamente all'infinito, questo integrale si annulla. Quindi,

$$\int \psi \hat{H} \psi \, dq = \int \left[\sum_a \frac{\hbar^2}{2m_a} (\nabla_a \psi)^2 + U \psi^2 \right] dq. \qquad (20,5)$$

§ 21. *Proprietà generali del moto unidimensionale*

Se l'energia potenziale della particella dipende da una sola coordinata (x), si può cercare la funzione d'onda sotto forma di prodotto di una funzione delle y e delle z per una funzione delle x soltanto. La prima di queste funzioni è determinata dall'equazione di Schrödinger del moto libero, e la seconda dall'equazione di Schrödinger unidimensionale

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x)] \psi = 0. \qquad (21,1)$$

A questa equazione unidimensionale si riduce, evidentemente, il problema del moto in un campo con energia potenziale $U(x, y, z) = U_1(x) + U_2(y) + U_3(z)$ che si scompone nella somma di funzioni dipendenti ciascuna da una sola coordinata. Esamineremo qualche caso particolare di moto « unidimensionale » nei §§ 22-24. Preliminarmente, cerchiamo qui di chiarirne alcune proprietà generali.

Prima di tutto, mostriamo che in un problema unidimensionale tutti i livelli energetici dello spettro discreto sono non degeneri. A questo scopo, supponiamo vero il contrario, e siano ψ_1 e ψ_2 due autofunzioni diverse corrispondenti a uno stesso valore dell'energia. Dato che esse soddisfano tutte e due alla stessa equazione (21,1), si ha

$$\frac{\psi_1''}{\psi_1} = \frac{2m}{\hbar^2} (U - E) = \frac{\psi_2''}{\psi_2}$$

o $\psi_1''\psi_2 - \psi_1\psi_2'' = 0$ (l'apice indica la derivazione rispetto a x). Integrando questa relazione, troviamo

$$\psi_1'\psi_2 - \psi_1\psi_1' = \text{costante}. \qquad (21,2)$$

Poiché all'infinito $\psi_1 = \psi_2 = 0$, la costante deve essere nulla, in modo che

$$\psi_1\psi_2' - \psi_2\psi_1' = 0,$$

o $\psi_1'/\psi_1 = \psi_2'/\psi_2$. Integrando ancora una volta, otteniamo $\psi_1 = \text{costante} \cdot \psi_2$, cioè le due funzioni sono linearmente dipendenti.

Per le funzioni d'onda $\psi_n(x)$ dello spettro discreto può essere enunciato il teorema seguente (detto *delle oscillazioni*): la funzione $\psi_n(x)$ corrispondente al $(n+1)$-esimo (in grandezza) autovalore E_n si annulla n volte (per valori finiti di x)[1]).

Partiamo dal presupposto che, per $x \to \pm\infty$, la funzione $U(x)$ tenda a dei limiti finiti (ma non si richiede che sia monotona). Prendiamo il limite $U(+\infty)$ come zero dei valori dell'energia (poniamo cioè $U(+\infty) = 0$), indichiamo $U(-\infty)$ con U_0 e supponiamo $U_0 > 0$. Lo spettro discreto è situato nell'intervallo di valori dell'energia che non permettono alla particella di andarsene all'infinito; per questo l'energia deve essere inferiore ai due limiti $U(\pm\infty)$, cioè deve essere negativa:

$$E < 0, \tag{21,3}$$

e, inoltre, in ogni caso si deve avere $E > U_{\min}$, cioè la funzione $U(x)$ dovrà avere almeno un minimo con $U_{\min} < 0$.

Consideriamo ora l'intervallo dei valori positivi dell'energia minori di U_0:

$$0 < E < U_0. \tag{21,4}$$

In questo intervallo lo spettro è continuo, e il moto della particella negli stati stazionari corrispondenti non finito, potendo la particella andarsene verso $x = +\infty$. È facile vedere che tutti gli autovalori dell'energia in questa parte dello spettro sono anche non degeneri. Si osservi, a questo scopo, che per la dimostrazione riportata prima è sufficiente (per lo spettro discreto) che le funzioni ψ_1 e ψ_2 si annullino all'infinito almeno in una delle direzioni (nel caso presente esse si annullano pex $x \to -\infty$).

Per x positive sufficientemente grandi, nell'equazione di Schrödinger (21,1) si può trascurare $U(x)$:

$$\psi'' + \frac{3m}{\hbar^2} E\psi = 0.$$

Questa equazione ha soluzioni del tipo onda piana stazionaria

$$\psi = a\cos(kx + \delta), \tag{21,5}$$

dove a e δ sono costanti e il «vettore d'onda» $k = p/\hbar = \sqrt{2mE}/\hbar$. Questa formula definisce la forma asintotica (per $x \to +\infty$) delle

[1]) Se la particella può trovarsi solo su un segmento limitato dell'asse delle x, bisogna parlare allora di zeri della funzione $\psi_n(x)$ su questo segmento.

funzioni d'onda dei livelli energetici non degeneri nell'intervallo (21,4) dello spettro continuo. Per grandi valori negativi l'equazione di Schrödinger si scrive

$$\psi'' - \frac{2m}{\hbar^2}(U_0 - E)\psi = 0.$$

La soluzione non tendente all'infinito per $x \to -\infty$ è

$$\psi = be^{\varkappa x}, \quad \varkappa = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_0 - E)}. \tag{21,6}$$

Questa è la forma asintotica della funzione d'onda per $x \to -\infty$. In tal modo, la funzione d'onda diminuisce esponenzialmente all'interno della regione dove $E < U$.

Infine, per

$$E > U_0 \tag{21,7}$$

lo spettro è continuo e il moto infinito nelle due direzioni. In questa regione dello spettro tutti i livelli sono doppiamente degeneri. Ciò è dovuto al fatto che le funzioni d'onda corrispondenti sono determinate dall'equazione del secondo ordine (21,1), di cui ambedue le soluzioni indipendenti soddisfano le condizioni richieste all'infinito (mentre, per esempio, nel caso precedente una delle soluzioni tendeva all'infinito per $x \to -\infty$ e doveva essere perciò scartata). La forma asintotica della funzione d'onda per $x \to +\infty$ è

$$\psi = a_1 e^{ikx} + a_2 e^{-ikx} \tag{21,8}$$

e analogamente per $x \to -\infty$. Il termine contenente e^{ikx} corrisponde a una particella che si muove verso destra, e il termine contenente e^{-ikx} a una particella che si muove verso sinistra.

Supponiamo che la funzione $U(x)$ sia pari, cioè $U(-x) = U(x)$. Allora l'equazione di Schrödinger (21,1) resta inalterata quando si cambia il segno delle coordinate. Ne segue che se $\psi(x)$ è una soluzione di questa equazione, anche $\psi(-x)$ è una soluzione coincidente a meno di un fattore costante con $\psi(x)$: $\psi(-x) = c\psi(x)$. Cambiando ancora una volta il segno di x, si ottiene $\psi(x) = c^2\psi(x)$, da cui $c = \pm 1$. Cosí, se l'energia potenziale è simmetrica (rispetto al punto $x = 0$), le funzioni d'onda degli stati stazionari possono essere o pari $[\psi(-x) = \psi(x)]$, o dispari $[\psi(-x) = -\psi(x)]$ [1]. In particolare, la funzione d'onda dello stato fon-

[1]) In queste considerazioni si suppone che lo stato stazionario sia non degenere, il moto è cioè finito nelle due direzioni. In caso contrario, nel cambiamento di segno delle x le due funzioni d'onda relative ad uno stesso livello energetico dato potrebbero trasformarsi tra di loro. Tuttavia, anche se le funzioni d'onda degli stati stazionari non sono necessariamente pari o dispari, esse possono sempre diventare tali (con una scelta appropriata di combinazioni lineari delle funzioni iniziali).

damentale è pari: infatti, essa non può avere dei nodi mentre una funzione dispari si annulla in ogni caso per $x = 0$ [$\psi(0) = -\psi(0) = 0$].

Esiste un semplice procedimento per normalizzare le funzioni d'onda del moto unidimensionale (nello spettro continuo) che permette di determinare il coefficiente di normalizzazione direttamente dall'espressione asintotica della funzione d'onda per grandi valori di $|x|$.

Consideriamo la funzione d'onda di un moto infinito in una direzione per ($x \to +\infty$). L'integrale di normalizzazione diverge per $x \to \infty$ (per $x \to -\infty$ la funzione diminuisce esponenzialmente in modo che l'integrale converge rapidamente). Di conseguenza, per determinare la costante di normalizzazione, si può sostituire a ψ il suo valore asintotico (per grandi $x > 0$) e integrare, prendendo come limite inferiore qualsiasi valore finito di x, per esempio zero; ciò equivale a trascurare una grandezza finita rispetto ad una grandezza infinitamente grande. Mostriamo che la funzione d'onda normalizzata con la condizione

$$\int \psi_p^* \psi_{p'}\, dx = \delta\left(\frac{p-p'}{2\pi\hbar}\right) = 2\pi\hbar\delta(p-p') \tag{21,9}$$

(p è la quantità di moto della particella all'infinito) deve avere la forma asintotica (21,5) con il coefficiente $a = 2$:

$$\psi_p \approx 2\cos(kx+\delta) = e^{i(kx+\delta)} + e^{-i(kx+\delta)}. \tag{21,10}$$

Poiché non abbiamo l'intenzione di verificare l'ortogonalità delle funzioni corrispondenti a differenti p, sostituendo le funzioni (21,10) nell'integrale di normalizzazione noi supponiamo gli impulsi p e p' arbitrariamente vicini; di conseguenza, si può porre $\delta = \delta'$ (δ è, in generale, funzione di p). Inoltre, lasciamo nell'espressione integranda soltanto i termini che divergono per $p = p'$; in altri termini, omettiamo i termini contenenti $e^{\pm i(k+k')x}$. Otteniamo quindi

$$\int \psi_p^* \psi_{p'}\, dx = \int_0^\infty e^{i(k'-k)x}\, dx + \int_0^\infty e^{-i(k'-k)x}\, dx = \int_{-\infty}^\infty e^{i(k'-k)x}\, dx$$

che, in virtú della (15,7) coincide con la (21,9).

Il passaggio alla normalizzazione con la funzione delta dell'energia si compie, conformemente alla (5,14), moltiplicando ψ_p per

$$\left(\frac{d(p/2\pi\hbar)}{dE}\right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar v}},$$

dove v è la velocità della particella all'infinito. Si ha quindi,

$$\psi_E = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar v}}\,\psi_p = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar v}}\left(e^{i(kx+\delta)} + e^{-i(kx+\delta)}\right). \tag{21,11}$$

Si osservi che la densità di corrente di ciascuna delle due onde progressive in cui è scomposta l'onda stazionaria (21,11) è uguale a $1/2\,\pi\hbar$. Si può enunciare quindi la seguente regola per la normalizzazione della funzione d'onda del moto infinito in una direzione con una funzione δ dell'energia: rappresentando l'espressione asintotica della funzione d'onda sotto forma di somma di due onde piane propagantesi in direzioni opposte, bisogna scegliere il coefficiente di normalizzazione in modo tale che la densità di corrente nell'onda che si propaga avvicinandosi all'origine delle coordinate (o allontanandosi da essa) sia uguale a $1/2\pi\hbar$.

Nello stesso modo si può ottenere una regola analoga per la normalizzazione delle funzioni d'onda del moto infinito nelle due direzioni. La funzione d'onda sarà normalizzata con una funzione δ dell'energia se la somma delle correnti nelle onde convergenti all'origine delle coordinate dalla parte positiva e da quella negativa dell'asse delle x è uguale a $1/2\pi\hbar$.

§ 22. *Buca di potenziale*

Come semplice esempio di moto unidimensionale consideriamo il moto in una *buca di potenziale* rettangolare, cioè in un campo la cui funzione $U(x)$ è rappresentata nella fig. 1: $U(x) = 0$ per $0 <$

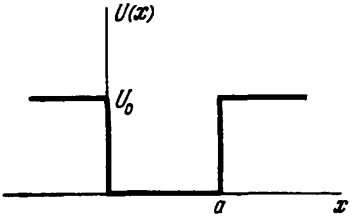


Fig. 1.

$< x < a$, $U(x) = U_0$ per $x < 0$, $x > a$. È evidente a priori che per $E < U_0$ lo spettro è discreto e che per $E > U_0$ si ha uno spettro continuo di livelli doppiamente degeneri.

Nella regione $0 < x < a$ l'equazione di Schrödinger è

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi = 0 \tag{22,1}$$

(l'apice indica la derivazione rispetto a x), e al di fuori della buca

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U_0)\,\psi = 0. \tag{22,2}$$

Per $x = 0$, le soluzioni di queste equazioni debbono saldarsi l'una all'altra con continuità e con derivata continua, e per $x = \pm\infty$ la

soluzione dell'equazione (22,2) deve restare finita (per lo spettro discreto, $E < U_0$, deve annullarsi).

Per $E < U_0$ la soluzione dell'equazione (22,2) che si annulla all'infinito è

$$\psi = \text{costante} \cdot e^{\mp \varkappa x}, \quad \varkappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m\,(U_0 - E)} \tag{22,3}$$

(i segni — e + nell'esponente si riferiscono, rispettivamente, alle regioni $x > a$ ed $x < 0$). La probabilità $|\psi|^2$ di trovare la particella diminuisce esponenzialmente all'interno della regione in cui $E < U(x)$. In luogo della continuità di ψ e ψ' sul contorno della buca di potenziale, è comodo esigere la continuità di ψ e della derivata logaritmica ψ'/ψ. Tenendo conto della (22,3), otteniamo la condizione al contorno della forma

$$\frac{\psi'}{\psi} = \pm \varkappa. \tag{22,4}$$

Non ci soffermeremo qui sulla determinazione dei livelli energetici in una buca di profondità arbitraria U_0 (vedi problema 2) ed esamineremo invece interamente soltanto il caso limite di pareti infinitamente alte ($U_0 \to \infty$).

Per $U_0 = \infty$ il moto avviene soltanto nel segmento a limitato dai punti $x = 0$, e, come è stato indicato nel § 18, la condizione al contorno in questi punti è

$$\psi = 0. \tag{22,5}$$

(È facile vedere che questa condizione può essere ugualmente dedotta dalla condizione generale (22,4). Infatti, per $U_0 \to \infty$ si ha anche $\varkappa \to \infty$, e quindi $\psi'/\psi \to \infty$; dato che ψ' non può diventare infinita, ne segue che $\psi = 0$.) Cerchiamo la soluzione dell'equazione (22,1) all'interno della buca nella forma

$$\psi = c \operatorname{sen}(kx + \delta), \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \tag{22,6}$$

La condizione $\psi = 0$ per $x = 0$ dà $\delta = 0$, mentre la stessa condizione per $x = a$ dà $\operatorname{sen} ka = 0$, da cui $ka = n\pi$ (n sono numeri interi positivi a partire dall'unità [1]), oppure

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{22,7}$$

Questa espressione determina i livelli energetici della particella nella buca di potenziale. Le funzioni d'onda normalizzate degli stati stazionari sono

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \frac{\pi n}{a} x. \tag{22,8}$$

---

[1]) Per $n = 0$ si otterrebbe identicamente $\psi = 0$.

In base a questi risultati si possono scrivere immediatamente i livelli energetici di una particella in una buca di potenziale rettangolare, cioè per il moto tridimensionale in un campo con energia potenziale $U = 0$ per $0 < x < a$, $0 < y < b$, $0 < z < c$ e $U = \infty$ al di fuori di questa regione. Precisamente i livelli sono dati dalle somme

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m}\left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2}\right), \quad n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \ldots, \tag{22,9}$$

e le funzioni d'onda corrispondenti sono date dai prodotti

$$\psi_{n_1 n_2 n_3} = \sqrt{\frac{8}{abc}} \operatorname{sen} \frac{\pi n_1}{a} x \cdot \operatorname{sen} \frac{\pi n_2}{b} y \cdot \operatorname{sen} \frac{\pi n_3}{c} z. \tag{22,10}$$

Si osservi che l'energia dello stato fondamentale, secondo la (22,7) o (22,9), è dell'ordine di $E_0 \sim \hbar^2/ml^2$, dove l sono le dimensioni lineari della regione in cui avviene il moto della particella. Questo risultato è in accordo con le relazioni di indeterminazione: se l'indeterminazione della coordinata è $\sim l$, l'indeterminazione della quantità di moto, e con essa anche l'ordine di grandezza della quantità di moto stessa, è $\sim \hbar/l$; l'energia corrispondente è $\sim (\hbar/l)^2/m$.

PROBLEMI

1. Determinare la distribuzione di probabilità dei diversi valori della quantità di moto nello stato fondamentale di una particella che si trova in una buca di potenziale rettangolare infinitamente profonda.

Soluzione. I coefficienti $a(p)$ dello sviluppo della funzione ψ_1 (22,8) in autofunzioni della quantità di moto sono:

$$a(p) = \int \psi_p^* \psi_1 \, dx = \sqrt{\frac{2}{a}} \int_0^a \operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{a} x\right) e^{-ipx/\hbar} \, dx.$$

Calcolando l'integrale ed elevandone il modulo al quadrato, otteniamo la distribuzione di probabilità cercata

$$|a(p)|^2 \frac{dp}{2\pi\hbar} = \frac{4\pi\hbar^3 a}{(p^2a^2 - \pi^2\hbar^2)^2} \cos^2 \frac{pa}{2\hbar} \, dp.$$

2. Determinare i livelli energetici per la buca di potenziale rappresentata nella fig. 2.

Soluzione. Lo spettro energetico è discreto se $E < U_1$. Nella regione $x < 0$ la funzione d'onda è

$$\psi = c_1 e^{\varkappa_1 x}, \quad \varkappa = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_1 - E)},$$

e nella regione $x > a$

$$\psi = c_2 e^{-\varkappa_2 x}, \quad \varkappa = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_2 - E)}.$$

Cerchiamo ψ all'interno della buca $(0 < x < a)$ nella forma

$$\psi = c \operatorname{sen}(kx + \delta), \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}.$$

La condizione di continuità di ψ'/ψ al contorno della buca ci dà le equazioni

$$k \operatorname{ctg} \delta = \varkappa_1 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} U_1 - k^2}, \quad k \operatorname{ctg}(ak + \delta) = -\varkappa^2 = -\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} U_2 - k^2},$$

ovvero

$$\operatorname{sen} \delta = \frac{k\hbar}{\sqrt{2mU_1}}, \quad \operatorname{sen}(ka + \delta) = -\frac{k\hbar}{\sqrt{2mU_2}}.$$

Eliminando δ, otteniamo l'equazione trascendente

$$ka = n\pi - \operatorname{arcsen} \frac{k\hbar}{\sqrt{2mU_1}} - \operatorname{arcsen} \frac{k\hbar}{\sqrt{2mU_2}} \tag{1}$$

$\left(\text{dove } n = 1, 2, 3, \ldots, \text{ e i valori dell'arcoseno vanno da } 0 \text{ a } \frac{\pi}{2}\right)$, le cui radici determinano i livelli energetici $E = k^2\hbar^2/2m$. Per ogni n si ha, in generale, una radice; i valori di n numerano i livelli in ordine crescente.

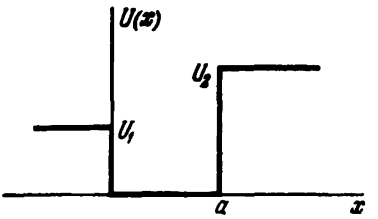


Fig. 2.

Poiché l'argomento dell'arcoseno non può superare 1, è ovvio che i valori di k sono esclusivamente compresi nell'intervallo tra 0 e $\sqrt{2mU_1}/\hbar$. Il primo membro dell'equazione (1) è una funzione monotona crescente di k e il secondo membro è una funzione monotona decrescente. Di conseguenza, l'esistenza di una radice dell'equazione (1) richiede che per $k = \sqrt{2mU_1}/\hbar$ il secondo membro sia inferiore al primo. In particolare, la disuguaglianza

$$a \frac{\sqrt{2mU_1}}{\hbar} \geqslant \frac{\pi}{2} - \operatorname{arcsen} \sqrt{\frac{U_1}{U_2}}, \tag{2}$$

ottenuta per $n = 1$, è la condizione che nella buca esista almeno un livello energetico. Si vede che per $U_1 \neq U_2$ dati esistono sempre valori sufficientemente piccoli della larghezza a della buca per i quali non si avrà nessun livello energetico discreto. È evidente che per $U_1 = U_2$ la condizione (2) è sempre soddisfatta.

Per $U_1 = U_2 \equiv U_0$ (buca simmetrica) la condizione (1) si riduce a

$$\operatorname{arcsen} \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_0}} = \frac{n\pi - ka}{2}. \tag{3}$$

Introducendo la variabile $\xi = ka/2$, si ottiene, per n dispari, l'equazione

$$\cos\xi = \pm\gamma\xi, \quad \gamma = \frac{\hbar}{a}\sqrt{\frac{2}{mU_0}}, \tag{4}$$

dove si debbono prendere le radici per le quali $\operatorname{tg}\xi > 0$. Per n pari si ottiene l'equazione

$$\operatorname{sen}\xi = \pm\gamma\xi, \tag{5}$$

dove si debbono prendere le radici per le quali $\operatorname{tg}\xi > 0$. Dalle radici di queste due equazioni si determinano i livelli energetici $E = 2\xi^2\hbar^2/ma^2$; il numero dei livelli (per $\gamma \neq 0$) è finito.

In particolare, nel caso di una buca poco profonda, dove $U_0 \ll \hbar^2/ma^2$, si ha $\gamma \gg 1$ e l'equazione (5) non ha nessuna radice. Quanto all'equazione (4), essa ha una sola radice (prendendo il secondo membro col segno piú) uguale a $\xi \approx \frac{1}{\gamma}\left(1 - \frac{1}{2\gamma^2}\right)$. In tal modo, nella buca si ha un solo livello energetico

$$E_0 \approx U_0 - \frac{ma^2}{2\hbar^2}U_0^2,$$

situato vicino alla sua « sommità ».

3. Determinare la pressione esercitata sulle pareti di una buca di potenziale rettangolare da una particella in essa racchiusa.

Soluzione. La forza agente sulla parete perpendicolare all'asse delle x è data dal valore medio della derivata $-\partial H/\partial a$ della funzione di Hamilton della particella rispetto alla lunghezza della buca lungo l'asse delle x; la pressione si ottiene dividendo questa forza per l'area bc della parete. Conformemente alla formula (11,16), il valore medio cercato si ottiene derivando l'autovalore dell'energia (22,9). Si ottiene cosí la pressione

$$p^{(x)} = \frac{\pi^2\hbar^2}{ma^3bc}n_1^2.$$

§ 23. *Oscillatore lineare*

Consideriamo una particella che compie piccole oscillazion unidimensionali (il cosiddetto *oscillatore lineare*). L'energia poten ziale di tale particella è uguale a $m\omega^2x^2/2$ dove ω rappresenta nell meccanica classica la frequenza propria delle oscillazioni. L'hami toniano dell'oscillatore è quindi

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2x^2}{2}. \tag{23,}$$

Poiché l'energia potenziale diventa infinita per $x = \pm\infty$, la pa ticella può compiere soltanto un moto finito e, di conseguenza, tutto lo spettro energetico dell'oscillatore sarà discreto.

Determiniamo i livelli energetici dell'oscillatore mediante il metodo matriciale[1]). Partiamo dalle equazioni del moto nella forma

---

[1]) Ciò è stato fatto da *Heisenberg* nel 1925 prima che *Schrödinger* scoprisse l'equazione d'onda.

(19,3); esse nel nostro caso danno

$$\ddot{x} + \omega^2 x = 0. \tag{23,2}$$

In forma matriciale questa equazione si scrive:

$$(\ddot{x})_{mn} + \omega^2 x_{mn} = 0.$$

Conformemente alla (11,8), per gli elementi di matrice dell'accelerazione abbiamo $(\ddot{x})_{mn} = i\omega_{mn}(\dot{x})_{mn} = -\omega_{mn}^2 x_{mn}$. Pertanto otteniamo

$$(\omega_{mn}^2 - \omega^2)\, x_{mn} = 0.$$

Da qui risulta che tutti gli elementi di matrice x_{mn} sono nulli, tranne quelli per cui $\omega_{mn} = \pm\omega$. Numeriamo tutti gli stati stazionari in modo tale che le frequenze $\pm\omega$ corrispondano alle transizioni $n \to n \mp 1$, cioè che $\omega_{n,\, n\mp 1} = \pm\omega$. In questo caso saranno diversi da zero soltanto gli elementi di matrice $x_{n,\, n\mp 1}$.

Supponiamo che le funzioni d'onda ψ_n siano reali. Poiché x è una grandezza reale, saranno reali anche tutti i suoi elementi di matrice x_{mn}. La condizione di hermiticità (11,10) equivale al fatto che la matrice x_{mn} è simmetrica:

$$x_{mn} = x_{nm}.$$

Per calcolare gli elementi non nulli della coordinata, applichiamo la regola di commutazione

$$\dot{x}\hat{x} - \hat{x}\dot{x} = -i\frac{\hbar}{m},$$

scrivendola in forma matriciale

$$(\dot{x}x)_{mn} = (x\dot{x})_{mn} = -\frac{i\hbar}{m}\delta_{mn}.$$

Per la regola di moltiplicazione delle matrici (11,12) per $m = n$ abbiamo

$$i\sum_l (\omega_{nl}x_{nl}x_{ln} - x_{nl}\omega_{ln}x_{ln}) = 2i\sum_l \omega_{nl}x_{nl}^2 = -i\frac{\hbar}{m}.$$

In questa somma sono diversi da zero soltanto i termini con $l = n \pm 1$, e quindi si ottiene

$$(x_{n+1,\, n})^2 - (x_{n,\, n-1}) = \frac{\hbar}{2m\omega}. \tag{23,3}$$

Da questa uguaglianza si deduce che le grandezze $(x_{n+1,\, n})^2$ costituiscono una progressione aritmetica illimitata superiormente, ma necessariamente limitata inferiormente, perché essa può contenere

soltanto termini positivi. Poiché abbiamo stabilito per il momento soltanto l'ordine relativo dei numeri degli stati n e non i loro valori assoluti, possiamo scegliere arbitrariamente il valore di n corrispondente al primo stato dell'oscillatore, ossia allo stato normale. Sia zero questo valore. In relazione a ciò, il termine $x_{0,-1}$ sarà identicamente nullo, e l'applicazione successiva delle equazioni (23,3) con $n = 0, 1, \ldots$ conduce al risultato

$$(x_{n,\,n-1})^2 = \frac{n\hbar}{2m\omega}.$$

In definitiva si ottiene la seguente espressione per gli elementi di matrice non nulli della coordinata[1]):

$$x_{n,\,n-1} = x_{n-1,\,n} = \sqrt{\frac{n\hbar}{2m\omega}}. \tag{23,4}$$

La matrice dell'operatore $\hat{H}$ è diagonale e gli elementi di matrice H_{nn} rappresentano gli autovalori dell'energia E_n dell'oscillatore. Per calcolarli scriviamo

$$H_{nn} = E_n = \frac{m}{2}\left[(\dot{x}^2)_{nn} + \omega^2 (x^2)_{nn}\right] =$$

$$= \frac{m}{2}\left[\sum_l i\omega_{nl}x_{nl}\, i\omega_{ln}x_{ln} + \omega^2 \sum_l x_{nl}x_{ln}\right] = \frac{m}{2}\sum_l (\omega^2 + \omega_{nl}^2)\, x_{ln}^2.$$

Nella somma su l i soli termini non nulli sono quelli con $l = n \pm 1$; usando la (23,4), si ottiene

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{23,5}$$

I livelli energetici dell'oscillatore sono quindi separati da intervalli uguali a $\hbar\omega$. L'energia dello stato fondamentale ($n = 0$) è uguale a $\hbar\omega/2$; sottolineiamo che essa non è nulla.

Il risultato (23,5) si può ottenere anche risolvendo l'equazione di Schrödinger. Questa equazione per l'oscillatore si scrive

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - \frac{m\omega^2 x^2}{2}\right)\psi = 0. \tag{23,6}$$

In luogo della coordinata x è comodo introdurre qui la variabile adimensionale ξ definita dalla relazione

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\, x. \tag{23,7}$$

---

[1]) Scegliamo le fasi indeterminate α_n (vedi la nota alla pag. 50) in modo tale da ottenere il segno $+$ davanti alla radice in tutti gli elementi di matrice (23,4). Questa scelta è sempre possibile per una matrice nella quale sono non nulli soltanto gli elementi relativi a transizioni tra stati con numeri contigui.

Si ottiene allora l'equazione

$$\psi'' + \left(\frac{2E}{\hbar\omega} - \xi^2\right)\psi = 0. \tag{23,8}$$

(L'apice significa qui la derivazione rispetto a ξ.)

Per grandi ξ si può trascurare $2E/\hbar\omega$ rispetto a ξ^2; l'equazione $\psi'' = \xi^2\psi$ ha come integrali asintotici $\psi = e^{\pm\xi^2/2}$ (la derivazione di questa funzione dà infatti, trascurando i termini di ordine inferiore in ξ, $\psi'' = \xi^2\psi$). Dato che la funzione d'onda ψ deve essere finita per $\xi = \pm\infty$, nell'esponente occorre scegliere il segno meno. In relazione a ciò, è naturale fare nell'equazione (23,8) la sostituzione

$$\psi = e^{-\xi^2/2}\chi(\xi). \tag{23,9}$$

Per la funzione $\chi(\xi)$ si ottiene la seguente equazione (introduciamo la notazione $2E/\hbar\omega - 1 = 2n$; poiché sappiamo a priori che $E > 0$, sarà $n > -1/2$)

$$\chi'' - 2\xi\chi' + 2n\chi = 0, \tag{23,10}$$

da risolvere con la condizione che la funzione χ deve essere finita per tutte le ξ finite, e per $\xi = \pm\infty$ essa può crescere indefinitamente, ma non piú rapidamente di una potenza finita di ξ (in modo che la funzione ψ tenda a zero).

Tali soluzioni dell'equazione (23,10) esistono solamente per valori interi positivi (compreso lo zero) di n (vedi § *a*, dell'Appendice matematica); ciò dà per l'energia gli autovalori già noti (23,5). Le soluzioni dell'equazione (23,10) corrispondenti ai diversi valori interi di n sono

$$\chi = \text{costante} \cdot H_n(\xi),$$

dove $H_n(\xi)$ sono polinomi di grado n in ξ, detti polinomi di Hermite, dati dalla formula

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}. \tag{23,11}$$

Determinando la costante in modo tale che le funzioni ψ_n soddisfino la condizione di normalizzazione

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^2(x)\,dx = 1,$$

otteniamo (vedi (*a*, 7))

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right). \tag{23,12}$$

Cosí, la funzione d'onda dello stato normale è

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}. \qquad (23,13)$$

Come era da aspettarsi, essa non ha zeri per valori finiti di x

Calcolando gli integrali $\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \psi_n \psi_m \xi d\xi$, si possono determinare gli elementi di matrice della coordinata; questo calcolo dà, ovviamente, gil stessi valori (23,4).

Per concludere mostriamo in che modo si possono calcolare le funzioni d'onda ψ_n usando il metodo matriciale. Osserviamo che nelle matrici degli operatori $\hat{\dot{x}} \pm i\omega\hat{x}$ sono diversi da zero soltanto gil elementi

$$(\dot{x} - i\omega x)_{n-1,\,n} = -(\dot{x} + i\omega x)_{n,\,n-1} = -i\sqrt{\frac{2\omega\hbar n}{m}}. \qquad (23,14)$$

Partendo dalla formula generale (11,11) e tenendo conto che $\psi_{-1} \equiv \equiv 0$, si deduce che

$$(\hat{\dot{x}} - i\omega x)\,\psi_0 = 0.$$

Sostituendo l'espressione $\hat{\dot{x}} = -i\frac{\hbar}{m}\frac{d}{dx}$, ricaviamo l'equazione

$$\frac{d\psi_0}{dx} = -\frac{m\omega}{\hbar}x\psi_0,$$

la cui soluzione normalizzata è (23,13). Inoltre, poiché

$$(\hat{\dot{x}} + i\omega\hat{x})\,\psi_{n-1} = (\dot{x} + i\omega x)_{n,\,n-1}\,\psi_n = i\sqrt{\frac{2\omega\hbar n}{m}}\,\psi_n,$$

otteniamo la formula di ricorrenza

$$\psi_n = \sqrt{\frac{m}{2\omega\hbar n}}\left(-\frac{\hbar}{m}\frac{d}{dx} + \omega x\right)\psi_{n-1} = \frac{1}{\sqrt{2n}}\left(-\frac{d}{d\xi} + \xi\right)\psi_{n-1} =$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{2n}}e^{\xi^2/2}\frac{d}{d\xi}\left(e^{-\xi^2/2}\psi_{n-1}\right),$$

che, applicata n volte alla funzione (23,13), conduce alla espressione (23,12) delle funzioni normalizzate ψ_n.

PROBLEMI

1. Determinare la distribuzione di probabilità dei diversi valori delle quantità di moto di un oscillatore.

Soluzione. Invece di sviluppare la funzione d'onda dello stato stazionario secondo le autofunzioni della quantità di moto, è piú semplice nel caso dell'oscillatore partire direttamente dall'equazione di Schrödinger nella rappresentazio-

ne **p**. Sostituendo nella (23,1) l'operatore della coordinata (15,12) $\hat{x} = i\hbar d/dp$, si ottiene l'hamiltoniano nella rappresentazione **p**

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} - \frac{m\omega^2\hbar^2}{2}\frac{d^2}{dp^2}.$$

L'equazione di Schrödinger corrispondente $\hat{H}a(p) = Ea(p)$ per la funzione d'onda $a(p)$ nella rappresentazione **p** è

$$\frac{d^2a(p)}{dp^2} + \frac{2}{m\omega^2\hbar^2}\left(E - \frac{p^2}{2m}\right)a(p) = 0.$$

Questa equazione è esattamente identica alla (23,6); di conseguenza, si possono scrivere le soluzioni per analogia con la (23,12). In tal modo, troviamo la distribuzione di probabilità cercata nella forma

$$|a_n(p)|^2\frac{dp}{2\pi\hbar} = \frac{1}{2^n n!\sqrt{\pi m\omega\hbar}}e^{-p^2/m\omega\hbar}H_n^2\left(\frac{p}{\sqrt{m\omega\hbar}}\right)dp.$$

2. Trovare il limite inferiore dei valori possibili dell'energia di un oscillatore mediante la relazione di indeterminazione (16,7).

Soluzione. Osservando che $\overline{x^2} = \bar{x}^2 + (\delta x)^2$, $\overline{p^2} = \bar{p}^2 + (\delta p)^2$ e utilizzando la (16,7), per il valore medio dell'energia dell'oscillatore si ha

$$\bar{E} = \frac{m\omega^2}{2}\overline{x^2} + \frac{\overline{p^2}}{2m} \geqslant \frac{m\omega^2}{2}(\delta x)^2 + \frac{1}{2m}(\delta p)^2 \geqslant \frac{m\omega^2\hbar^2}{8(\delta p)^2} + \frac{(\delta p)^2}{2m}.$$

Determinando il minimo di questa espressione (come funzione di δp), si trova il limite inferiore dei valori medi e, di conseguenza, di tutti i valori possibili energetici: $E \geqslant \hbar\omega/2$.

3. Determinare le funzioni d'onda degli stati di un oscillatore lineare, che minimizzano la relazione di indeterminazioni, cioè degli stati in cui le fluttuazioni medie quadratiche della coordinata e della quantità di moto nel pacchetto d'onda sono legate dall'uguaglianza $\delta p\,\delta x = \hbar/2$ (*E. Schrödinger*, 1926)[1],

Soluzione. Le funzioni d'onda cercate debbono avere la forma

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{(2\pi)^{1/4}(\delta x)^{1/2}}\exp\left\{\frac{i\bar{p}x}{\hbar} - \frac{(x-\bar{x})^2}{4(\delta x)^2} - i\varphi(t)\right\}. \tag{1}$$

La dipendenza tra le loro coordinate in ogni istante corrisponde alla formula (16,8), dove $\bar{x} = \bar{x}(t)$ e $\bar{p} = \bar{p}(t) = m\dot{\bar{x}}(t)$ sono i valori medi della coordinata e della quantità di moto; conformemente alla formula (19,3) per l'oscillatore lineare ($U = m\omega^2x^2/2$), si ha $\dot{\hat{p}} = -m\omega^2x$ e, di conseguenza, per i valori medi: $\dot{\bar{p}} = -m\omega^2x$, oppure

$$\ddot{\bar{x}} + \omega^2\bar{x} = 0, \tag{2}$$

cioè la funzione $\bar{x}(t)$ soddisfa l'equazione del moto classica. Il coefficiente costante nella (1) è determinato dalla condizione di normalizzazione $\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi|^2dx = 1$; oltre a questo fattore, Ψ può contenere ancora un moltiplicatore di fase

[1]) Tali stati sono detti stati *coerenti*.

con la fase $\varphi(t)$ dipendente dal tempo. Le incognite, la costante δx e la funzione $\varphi(t)$ si trovano sostituendo la (1) nell'equazione d'onda

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{m\omega^2x^2}{2}\Psi=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}.$$

Tenendo conto della (2), dopo la sostituzione otteniamo

$$\left(\frac{x^2}{2}-x\bar{x}\right)\left(\frac{m^2\omega^2}{\hbar^2}-\frac{1}{4(\delta x)^4}\right)+\left[\frac{m^2\dot{\bar{x}}^2}{2\hbar^2}-\frac{\bar{x}^2}{8(\delta x)^4}+\frac{1}{4(\delta x)^2}-\frac{m}{\hbar}\dot{\varphi}(t)\right]=0.$$

da cui $(\delta x)^2=\hbar/2m\omega$ e quindi

$$\dot{\varphi}=\frac{m}{2\hbar}(\dot{\bar{x}}^2-\omega^2\bar{x}^2)+\frac{\omega}{2},\quad \varphi=\frac{1}{2\hbar}\bar{p}\bar{x}+\frac{\omega}{2}t.$$

Si ha in definitiva

$$\Psi(x,t)=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\exp\left\{\frac{i\bar{p}x}{\hbar}-\frac{m\omega(x-\bar{x})^2}{2\hbar}\right\}\exp\left\{-\frac{i\omega t}{2}-i\frac{\bar{p}\bar{x}}{2\hbar}\right\}. \tag{3}$$

Per $\bar{x}=0$, $\bar{p}=0$ questa funzione diventa $\psi_0(x)\,e^{-i\omega t/2}$, ossia la funzione d'onda dello stato fondamentale dell'oscillatore.

L'energia media dell'oscillatore nello stato coerente è

$$\bar{E}=\frac{\bar{p}^2}{2m}+\frac{m\omega^2\bar{x}^2}{2}=\frac{\bar{p}^2}{2m}+\frac{m\omega^2\bar{x}^2}{2}+\frac{\hbar\omega}{2}\equiv\hbar\omega\left(\bar{n}+\frac{1}{2}\right); \tag{4}$$

la grandezza $\bar{n}$ introdotta qui è il « numero medio di quanti » $\hbar\omega$ nello stato considerato. Si vede che lo stato coerente è completamente definito da una funzione $\bar{x}(t)$ che soddisfi l'equazione classica (2). Questa funzione nella forma generale si scrive

$$\frac{m\omega\bar{x}+i\bar{p}}{\sqrt{2m\hbar\omega}}=ae^{-i\omega t},\quad |a|^2=\bar{n}. \tag{5}$$

La funzione (3) può essere sviluppata secondo le funzioni d'onda degli stati stazionari dell'oscillatore

$$\Psi=\sum_{n=0}^{\infty}a_n\Psi_n,\quad \Psi_n(x,t)=\psi_n(x)\exp\left\{-i\left(n+\frac{1}{2}\right)\omega t\right\}.$$

I coefficienti di questo sviluppo si calcolano come integrali[1])

$$a_n=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_n^*\Psi\,dx. \tag{6}$$

Da qui la probabilità che l'oscillatore si trovi nello stato n è

$$w_n=|a_n|^2=e^{-\bar{n}}\frac{\bar{n}^n}{n!}, \tag{7}$$

cioè è data dalla nota distribuzione di Poisson.

[1]) Cfr. i calcoli nel problema 1, § 41.

4. Determinare i livelli energetici di una particella che si muove in un campo con energia potenziale

$$U(x) = A\,(e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x})$$

(fig. 3, *Ph. Morse*).

Soluzione. Lo spettro degli autovalori positivi energetici è continuo (e i livelli non sono degeneri), e lo spettro dei valori negativi è discreto.

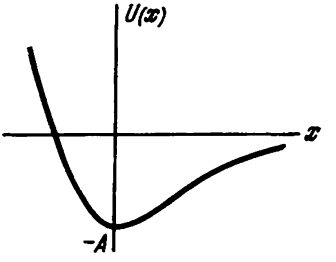


Fig. 3.

L'equazione di Schrödinger nel nostro caso è:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\,(E - Ae^{-2\alpha x} + 2Ae^{-\alpha x})\,\psi = 0.$$

Introduciamo la nuova variabile

$$\xi = \frac{2\sqrt{2mA}}{\alpha\hbar}\,e^{-\alpha x}$$

(che assume i valori da 0 a $+\infty$) e le notazioni (considerando lo spettro discreto cosicché $E < 0$)

$$s = \frac{\sqrt{-2mE}}{\alpha\hbar}, \qquad n = \frac{\sqrt{2mA}}{\alpha\hbar} - \left(s + \frac{1}{2}\right). \tag{1}$$

L'equazione di Schrödinger assume allora la forma

$$\psi'' + \frac{1}{\xi}\psi' + \left(-\frac{1}{4} + \frac{n + s + 1/2}{\xi} - \frac{s^2}{\xi^2}\right)\psi = 0.$$

Per $\xi \to \infty$ la funzione ψ si comporta asintoticamente come $e^{\pm\xi/2}$, e per $\xi \to 0$ la funzione ψ è proporzionale a $\xi^{\pm s}$. Perché essa sia finita, occorre scegliere la soluzione che si comporta per $\xi \to \infty$ come $e^{-\xi/2}$, e per $\xi \to 0$ come ξ^s. Sostituendo

$$\psi = e^{-\xi/2}\xi^s w(\xi)$$

si ottiene per w l'equazione

$$\xi w'' + (2s + 1 - \xi)\,w' + nw = 0, \tag{2}$$

che deve essere risolta con le seguenti condizioni: w è finita per $\xi = 0$, e per $\xi \to \infty$ w tende all'infinito ma non piú rapidamente di una potenza finita di ξ. L'equazione (2) è l'equazione per la funzione ipergeometrica confluente (vedi § *d* dell'*Appendice matematica*)

$$w = F(-n,\ 2s + 1,\ \xi).$$

La soluzione che soddisfi la condizione richiesta si ottiene per n intero non negativo (la funzione F si riduce allora a un polinomio). Conformemente alle definizioni (1), si ottengono quindi per i livelli energetici i valori

$$-E_n = A\left[1 - \frac{\alpha\hbar}{\sqrt{2mA}}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right]^2,$$

dove n assume valori interi positivi a partire da zero fino al valore massimo per il quale si abbia

$$\frac{\sqrt{2mA}}{\alpha\hbar} > n + \frac{1}{2}$$

(cosicché il parametro s è, per definizione, positivo). In tal modo, lo spettro discreto contiene una serie limitata di livelli. Se

$$\frac{\sqrt{2mA}}{\alpha\hbar} < \frac{1}{2},$$

lo spettro discreto non esiste.

5. Il problema 4 per $U = -\dfrac{U_0}{\mathrm{ch}^2\,\alpha x}$ (fig. 4).

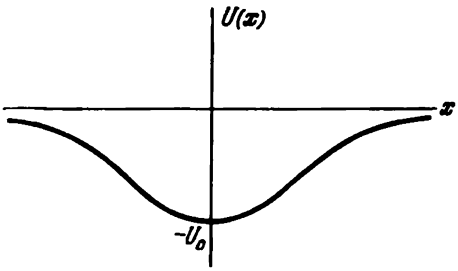


Fig. 4

Soluzione. Lo spettro delle energie positive è continuo, e quello delle energie negative discreto; consideriamo quest'ultimo. L'equazione di Schrödinger è

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{U_0}{\mathrm{ch}^2\,\alpha x}\right)\psi = 0.$$

Facciamo il cambiamento di variabile $\xi = \mathrm{th}\,\alpha x$ ed, introducendo le notazioni

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar\alpha}, \quad \frac{2mU_0}{\alpha^2\hbar^2} = s(s+1), \quad s = \frac{1}{2}\left(-1 + \sqrt{1 + \frac{8mU_0}{\alpha^2\hbar^2}}\right),$$

otteniamo

$$\frac{d}{d\xi}\left[(1-\xi^2)\frac{d\psi}{d\xi}\right] + \left[s(s+1) - \frac{\varepsilon^2}{1-\xi^2}\right]\psi = 0.$$

Questa è l'equazione delle funzioni generalizzate di *Legendre*. Riconduciamo questa funzione ad una forma ipergeometrica facendo la sostituzione

$$\psi = (1-\xi^2)^{\varepsilon/2} w(\xi)$$

e il cambiamento provvisorio di variabile $\frac{1}{2}(1-\xi) = u$:

$$u(1-u)w'' + (\varepsilon+1)(1-2u)w' - (\varepsilon-s)(\varepsilon+s+1)w = 0.$$

La soluzione finita per $\xi = 1$ (cioè per $x = \infty$) è

$$\psi = (1-\xi^2)^{\varepsilon/2} F[\varepsilon-s,\ \varepsilon+s+1,\ \varepsilon+1,\ (1-\xi)/2].$$

Perché ψ sia finita anche per $\xi = -1$ (cioè per $x = -\infty$), si deve avere $\varepsilon - s = -n$, dove $n = 0, 1, 2, \ldots$ (allora F è un polinomio di grado n, finito per $\xi = -1$).

In tal modo, i livelli energetici sono determinati dalla condizione $s - \varepsilon = n$, da cui

$$E_n = -\frac{\hbar^2\alpha^2}{8m}\left[-(1+2n) + \sqrt{1+\frac{8mU_0}{\alpha^2\hbar^2}}\right]^2.$$

Il numero di livelli è finito e determinato dalla condizione $\varepsilon > 0$, cioè $n < s$.

§ 24. *Moto in un campo uniforme*

Consideriamo il moto di una particella in un campo esterno uniforme. Orientiamo il campo lungo l'asse delle x, e sia F la forza agente sulla particella nel campo; in un campo elettrico E questa forza è uguale a $F = eE$, dove e è la carica della particella.

L'energia potenziale di una particella in un campo uniforme si scrive $U = -Fx +$ costante; scegliendo la costante in modo tale che si abbia $U = 0$ per $x = 0$, si ottiene $U = -Fx$. L'equazione di Schrödinger per il problema considerato ha la forma

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E+Fx)\psi = 0. \tag{24,1}$$

Poiché U tende a $+\infty$ per $x \to -\infty$, e $U \to -\infty$ per $x \to +\infty$, è a priori evidente che i livelli energetici formano uno spettro continuo che riempie tutto l'intervallo dei valori da $-\infty$ a $+\infty$. Tutti questi autovalori non sono degeneri e corrispondono a un moto finito nella direzione di $x = -\infty$ e infinito nella direzione $x \to +\infty$.

Introduciamo in luogo della coordinata la variabile adimensionale

$$\xi = \left(x + \frac{E}{F}\right)\left(\frac{2mF}{\hbar^2}\right)^{1/3}. \tag{24,2}$$

Allora l'equazione (24,1) assume la forma

$$\psi'' + \xi\psi = 0. \tag{24,3}$$

Questa equazione non contiene piú il parametro energia. Di conseguenza, ottenuta la sua soluzione che soddisfa le condizioni di

finitezza, otterremo di conseguenza l'autofunzione per valori arbitrari dell'energia.

La soluzione dell'equazione (24,3) finita per tutte le x ha la seguente forma (vedi § b, Appendice matematica)

$$\psi(\xi) = A\Phi(-\xi), \tag{24,4}$$

dove

$$\Phi(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \cos\left(\frac{u^2}{3} + u\xi\right) du$$

è la cosiddetta funzione d'Airy, ed A un fattore di normalizzazione che definiremo piú avanti.

Per $\xi \to -\infty$ la funzione $\psi(\xi)$ tende esponenzialmente a zero. L'espressione asintotica di $\psi(\xi)$ per le ξ negative grandi in valore assoluto ha la forma (vedi (b, 4))

$$\psi(\xi) \approx \frac{A}{2|\xi|^{1/4}} e^{-\frac{2}{3}|\xi|^{3/2}}. \tag{24,5}$$

Per i grandi valori positivi di ξ l'espressione asintotica della funzione $\psi(\xi)$ è la seguente (vedi (b, 5)[1]):

$$\psi(\xi) = \frac{A}{\xi^{1/4}} \operatorname{sen}\left(\frac{2}{3}\xi^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right). \tag{24,6}$$

In accordo con la regola generale (5,4) di normalizzazione delle autofunzioni dello spettro continuo, normalizziamo le funzioni (24,4) con una funzione delta dell'energia

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\xi)\,\psi(\xi')\,dx = \delta(E' - E). \tag{24,7}$$

Nel § 21 è stato indicato un procedimento semplice per determinare il coefficiente di normalizzazione mediante l'espressione asintotica delle funzioni d'onda. Seguendo questo procedimento, rappresentiamo la funzione (24,6) sotto forma di somma di due onde progressive:

$$\psi(\xi) \approx \frac{A}{2\xi^{1/4}} \left\{\exp\left[i\left(\frac{2}{3}\xi^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right)\right] + \exp\left[-i\left(\frac{2}{3}\xi^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right)\right]\right\}.$$

[1]) Anticipando, osserviamo che le espressioni asintotiche (24,5) e (24,6) corrispondono precisamente alle espressioni quasi-classiche della funzione d'onda nelle regioni classiche inaccessibile e accessibile (§ 47).

La densità di corrente calcolata per ciascuno di questi due termini è

$$v\left(\frac{A}{2\xi^{1/4}}\right)^2=\sqrt{\frac{2}{m}(E+Fx)}\left(\frac{A}{2\xi^{1/4}}\right)^2=A^2\frac{(2\hbar F)^{1/3}}{4m^{2/3}}.$$

Eguagliandola a $1/2\pi\hbar$, troviamo

$$A=\frac{(2m)^{1/3}}{\pi^{1/2}F^{1/3}\hbar^{2/3}}. \tag{24,8}$$

PROBLEMA

Determinare le funzioni d'onda nella rappresentazione **p** per una particella in un campo uniforme.

Soluzione. L'hamiltoniano nella rappresentazione **p** è

$$\hat{H}=\frac{p^2}{2m}-i\hbar F\frac{d}{dp},$$

in modo che l'equazione di Schrödinger della funzione d'onda $a(p)$ ha la forma

$$-i\hbar F\frac{da}{dp}+\left(\frac{p^2}{2m}-E\right)a=0.$$

Risolta questa equazione, si ottengono le funzioni cercate

$$a_E(p)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar F}}\exp\left\{\frac{i}{\hbar F}\left(Ep-\frac{p^3}{6m}\right)\right\}.$$

Queste funzioni sono normalizzate con la condizione

$$\int_{-\infty}^{+\infty}a_E^*(p)\,a_{E'}(p)\,dp=\delta(E'-E).$$

§ 25. *Coefficiente di trasmissione*

Consideriamo il moto di particelle nel campo rappresentato nella fig. 5 del seguente tipo: $U(x)$ cresce monotonamente da un valore limite costante ($U=0$ per $x\to-\infty$) ad un altro ($U=U_0$ per $x\to+\infty$). Secondo la meccanica classica, una particella con energia $E<U_0$, che si muove in tale campo da sinistra verso destra, arrivando *alla barriera di potenziale* si riflette da essa e riprende il moto in direzione opposta; se invece $E>U_0$ la particella continua a muoversi nella stessa direzione ma con velocità minore. Nella meccanica quantistica compare un fenomeno nuovo: anche per $E>U_0$ la particella può essere riflessa dalla barriera di potenziale. La probabilità di riflessione deve essere calcolata, in linea di principio, nel modo seguente.

Supponiamo che la particella si muova da sinistra verso destra. Per grandi valori positivi di x la funzione d'onda deve descrivere la particella che è passata « sopra la barriera » e si muove nella direzione positiva dell'asse delle x, cioè deve avere la forma asintotica

$$\text{per } x \to \infty: \quad \psi \approx A e^{ik_2 x}, \quad k_2 = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E - U_0)} \qquad (25,1)$$

(dove A è una costante). Trovata la soluzione dell'equazione di Schrödinger che soddisfa questa condizione limite, calcoliamo l'e-

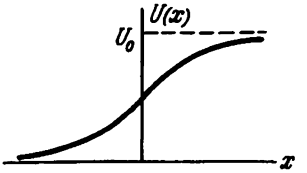


Fig. 5

spressione asintotica per $x \to -\infty$; essa è una combinazione lineare di due soluzioni dell'equazione del moto libero, cioè ha la forma

$$\text{per } x \to -\infty: \quad \psi \approx e^{ik_1 x} + B e^{-ik_1 x}, \quad k_1 = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}. \qquad (25,2)$$

Il primo termine corrisponde alla particella incidente (si suppone ψ normalizzata in modo tale che il coefficiente di questo termine sia uguale a uno); il secondo termine, invece, rappresenta la particella riflessa dalla « barriera ». La densità di corrente nell'onda incidente è proporzionale a k_1, nell'onda riflessa a $k_1 \mid B \mid^2$ e nell'onda trasmessa a $k_2 \mid A \mid^2$. Definiamo *il coefficiente di trasmissione* D della particella come il rapporto della densità di corrente nell'onda trasmessa alla densità di corrente nell'onda incidente:

$$D = \frac{k_2}{k_1} \mid A \mid^2. \qquad (25,3)$$

Analogamente si può definire *il coefficiente di riflessione* R come il rapporto della densità di corrente riflessa alla densità di corrente incidente; è evidente che $R = 1 - D$:

$$R = \mid B \mid^2 = 1 - \frac{k_2}{k_1} \mid A \mid^2 \qquad (25,4)$$

(questa relazione tra A e B è soddisfatta automaticamente).

Se la particella si muove da sinistra verso destra con energia $E < U_0$, allora k_2 è immaginario puro, e la funzione d'onda diminuisce esponenzialmente per $x \to +\infty$. La corrente riflessa è uguale a quella incidente, si ha cioè una riflessione totale della particella

dalla barriera di potenziale. Sottolineiamo però che anche in questo caso, la probabilità di trovare la particella nella regione in cui $E < U_0$ non è nulla, benché diminuisca rapidamente al crescere di x.

Nel caso generale di uno stato stazionario qualsiasi (con energia $E > U_0$) l'espressione asintotica della funzione d'onda è, per $x \to -\infty$ come per $x \to +\infty$, la somma di due onde che si propagano nelle due direzioni dell'asse delle x:

$$\begin{aligned} \psi &= A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x} \quad \text{per} \quad x \to -\infty, \\ \psi &= A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x} \quad \text{per} \quad x \to +\infty. \end{aligned} \tag{25.5}$$

Poiché queste due espressioni sono forme asintotiche di una stessa soluzione di una equazione differenziale lineare, esiste tra i coefficienti A_1, B_1 e A_2, B_2 una relazione lineare. Sia $A_2 = \alpha A_1 + \beta B_1$, dove α, β sono costanti (generalmente complesse) dipendenti dalla forma concreta del campo $U(x)$. Per B_2 si può scrivere una relazione analoga sulla base del fatto che l'equazione di Schrödinger è reale. Sempre in accordo con quest'ultimo fatto, se ψ è una soluzione di una data equazione di Schrödinger, anche la funzione complessa coniugata ψ^* è una soluzione di questa equazione. La forma asintotica

$$\begin{aligned} \psi^* &= A_1^* e^{-ik_1 x} + B_1^* e^{ik_1 x} \quad \text{per} \quad x \to -\infty, \\ \psi^* &= A_2^* e^{-ik_2 x} + B_2^* e^{ik_2 x} \quad \text{per} \quad x \to +\infty \end{aligned}$$

differisce dalla (25,5) soltanto per coefficienti costanti; di conseguenza, $B_2^* = \alpha B_1^* + \beta A_1^*$ o $B_2 = \alpha^* B_1 + \beta^* A_1$. In tal modo, i coefficienti nella (25,5) sono legati fra di loro da relazioni della forma

$$A_2 = \alpha A_1 + \beta B_1, \quad B_2 = \beta^* A_1 + \alpha^* B_1. \tag{25.6}$$

La condizione che la corrente lungo l'asse delle x sia costante conduce per i coefficienti della (25,5) alla relazione

$$k_1 (|A_1|^2 - |B_1|^2) = k_2 (|A_2|^2 - |B_2|^2).$$

Esprimendo qui A_2, B_2 in funzione di A_1, B_1 secondo la (25,6), otteniamo

$$|\alpha|^2 - |\beta|^2 = \frac{k_1}{k_2}. \tag{25,7}$$

Mediante le relazioni (25,6) si può mostrare che i coefficienti di riflessione sono identici (per un'energia data $E > U_0$) per particelle che si muovono nella direzione positiva o in quella negativa dell'asse delle x. Infatti, il primo caso si ha ponendo nelle funzioni (25,5) $B_2 = 0$; si ha, inoltre, $B_1/A_1 = -\beta^*/\alpha^*$. Nel secondo caso poniamo

$A_1 = 0$, e allora si ha $A_2/B_2 = \beta/\alpha^*$. I coefficienti di riflessione corrispondenti sono

$$R_1 = \left|\frac{B_1}{A_1}\right|^2 = \left|\frac{\beta^*}{\alpha^*}\right|^2, \quad R_2 = \left|\frac{A_2}{B_2}\right|^2 = \left|\frac{\beta}{\alpha^*}\right|^2,$$

da cui risulta evidente che $R_1 = R_2$.

PROBLEMI

1. Determinare il coefficiente di riflessione di una particella da una barriera di potenziale rettangolare (fig. 6); l'energia della particella $E > U_0$.

Soluzione. In tutta la regione $x > 0$ la funzione d'onda ha la forma (25,1), e nella regione $x < 0$ la forma (25,2). Le costanti A e B si determinano dalla condizione di continuità di ψ e $d\psi/dx$ per $x = 0$:

$$1 + B = A, \quad k_1(1 - B) = k_2 A,$$

da cui

$$A = \frac{2k_1}{k_1 + k_2}, \quad B = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}.$$

Il coefficiente di riflessione (25,4)[1]) è

$$R = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}\right)^2 = \left(\frac{p_1 - p_2}{p_1 + p_2}\right)^2.$$

Per $E = U_0$ ($k_2 = 0$) R diventa uguale all'unità, e per $E \to \infty$ esso tende a zero come $R = (U_0/4E)^2$.

2. Determinare il coefficiente di trasmissione di una particella attraverso una barriera di potenziale rettangolare (fig. 7).

Soluzione. Supponiamo che $E > U_0$ e che la particella incidente si muova da sinistra verso destra. Si hanno allora per la funzione d'onda nelle diverse regioni espressioni della forma

$$\text{per} \quad x < 0: \quad \psi = e^{ik_1x} + Ae^{-ik_1x},$$

$$\text{per} \quad 0 < x < a: \quad \psi = Be^{ik_2x} + B'e^{-ik_2x},$$

$$\text{per} \quad x > a: \quad \psi = Ce^{ik_1x}$$

(nella regione dove $x > a$ si deve avere solamente un'onda trasmessa che si propaga nel senso positivo dell'asse delle x). Le costanti A, B, B', C sono determinate dalle condizioni di continuità di ψ e di $d\psi/dx$ in $x = 0$, $x = a$. Il coefficiente di trasmissione è determinato come $D = k_1 |C|^2/k_1 = |C|^2$. Il calcolo dà il seguente risultato:

$$D = \frac{4k_1^2k_2^2}{(k_1^2 - k_2^2)^2 \operatorname{sen}^2 ak_2 + 4k_1^2k_2^2}.$$

---

[1]) Nel caso limite della meccanica classica il coefficiente di riflessione deve annullarsi. Ciononostante, l'espressione trovata non contiene una costante quantistica. Questa contraddizione apparente è dovuta al seguente fatto. Al limite classico corrisponde il caso in cui la lunghezza d'onda di de Broglie della particella $\lambda \sim \hbar/p$ è piccola rispetto alle dimensioni caratteristiche del problema, cioè rispetto alle distanze sulle quali il campo $U(x)$ varia sensibilmente. Ma nel caso schematico considerato questa distanza è nulla (nel punto $x = 0$), e quindi il passaggio al limite non può essere realizzato.

Per $E < U_0 k_2$ è una grandezza immaginaria pura; le espressioni corrispondenti di D si ottengono sostituendo k_2 con $i\varkappa_2$, dove $\hbar\varkappa_2 = \sqrt{2m(U_0 - E)}$:

$$D = \frac{4k_1^2\varkappa_2^2}{(k_1^2 + \varkappa_2^2)^2 \operatorname{sh}^2 a\varkappa_2 + 4k_1^2\varkappa_2^2}.$$

3. Determinare il coefficiente di riflessione di una particella da una barriera di potenziale definita dalla formula

$$U(x) = U_0/(1 + e^{-\alpha x})$$

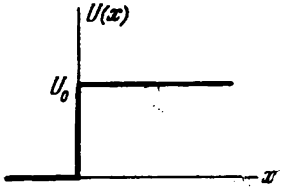


Fig. 6

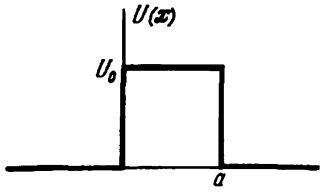


Fig. 7

(vedi fig. 5); l'energia della particella $E > U_0$.

Soluzione. L'equazione di Schrödinger è:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - \frac{U_0}{1 + e^{-\alpha x}}\right)\psi = 0.$$

Dobbiamo trovare la soluzione che per $x \to +\infty$ ha la forma

$$\psi = \text{costante} \cdot e^{ik_2 x}.$$

Introduciamo la nuova variabile

$$\xi = -e^{-\alpha x}$$

(che assume i valori da $-\infty$ a 0) e cerchiamo la soluzione nella forma:

$$\psi = \xi^{-ik_2/\alpha} w(\xi),$$

dove $w(\xi)$ tende a una costante per $\xi \to 0$ (cioè per $x \to \infty$). Per $w(\xi)$ si ottiene un'equazione del tipo ipergeometrico

$$\xi(1-\xi)w'' + \left(1 - \frac{2i}{\alpha}k_2\right)(1-\xi)w' + \frac{1}{\alpha^2}(k_2^2 - k_1^2)w = 0,$$

che ha come soluzione una funzione ipergeometrica

$$w = F\left[\frac{i}{\alpha}(k_1 - k_2),\ -\frac{i}{\alpha}(k_1 + k_2),\ -\frac{2i}{\alpha}k_2 + 1,\ \xi\right]$$

(tralasciamo il fattore costante). Per $\xi \to 0$ questa funzione tende all'unità, cioè soddisfa la condizione posta.

L'espressione asintotica della funzione ψ per $\xi \to -\infty$ (cioè $x \to -\infty$) è[1]

$$\psi \approx \xi^{-ik_2/\alpha}\left[C_1(-\xi)^{i(k_2-k_1)/\alpha} + C_2(-\xi)^{i(k_1+k_2)/\alpha}\right] =$$
$$= (-1)^{-ik_2/\alpha}\left[C_1 e^{ik_1 x} + C_2 e^{-ik_1 x}\right],$$

[1]) Vedi la formula (e,6), dove nei due termini a secondo membro occorre ritenere soltanto il primo termine dello sviluppo, sostituendo cioè le funzioni ipergeometriche di $1/z$ con l'unità.

dove

$$C_1 = \frac{\Gamma\left(-\frac{2i}{\alpha}k_1\right)\Gamma\left(-\frac{2i}{\alpha}k_2+1\right)}{\Gamma\left(-\frac{i}{\alpha}(k_1+k_2)\right)\Gamma\left(-\frac{i}{\alpha}(k_1+k_2)+1\right)},$$

$$C_2 = \frac{\Gamma\left(\frac{2i}{\alpha}k_1\right)\Gamma\left(-\frac{2i}{\alpha}k_2+1\right)}{\Gamma\left(\frac{i}{\alpha}(k_1-k_2)\right)\Gamma\left(\frac{i}{\alpha}(k_1-k_2)+1\right)}.$$

Il coefficiente di riflessione cercato è $R = |C_2/C_1|^2$; il calcolo, usando la nota formula

$$\Gamma(x)\,\Gamma(1-x) = \frac{\pi}{\operatorname{sen}\pi x}$$

conduce al risultato

$$R = \left(\frac{\operatorname{sh}\frac{\pi}{\alpha}(k_1-k_2)}{\operatorname{sh}\frac{\pi}{\alpha}(k_1+k_2)}\right)^2.$$

Per $E = U_0$ $(k_2 = 0)$ R diventa uguale a 1, e per $E \to \infty$ esso tende a zero secondo la formula

$$R = \left(\frac{\pi U_0}{\alpha\hbar}\right)^2 \frac{2m}{E}\, e^{-\frac{4\pi}{\alpha\hbar}\sqrt{2mE}}.$$

Nel passaggio limite alla meccanica classica R si annulla, come era da aspettarsi.

4. Determinare il coefficiente di trasmissione di una particella attraverso una barriera di potenziale definita dalla formula

$$U(x) = \frac{U_0}{\operatorname{ch}^2 \alpha x}$$

(fig. 8); l'energia della particella $E < U_0$.

Soluzione. L'equazione di *Schrödinger* di questo problema si ottiene da quella del problema 5 del § 23 cambiando il segno di U_0 e supponendo ora l'energia E positiva.

Applicando lo stesso procedimento si ottiene la soluzione

$$\psi = (1-\xi^2)^{-\frac{ik}{2\alpha}} F\left(-\frac{ik}{\alpha}-s,\ -\frac{ik}{\alpha}+s+1,\ -\frac{ik}{\alpha}+1,\ \frac{1-\xi}{2}\right), \qquad (1)$$

dove

$$\xi = \operatorname{th}\alpha x,$$

$$k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE},$$

$$s = \frac{1}{2}\left(-1+\sqrt{1-\frac{8mU_0}{\alpha^2\hbar^2}}\right).$$

Questa soluzione soddisfa già la condizione che per $x \to \infty$ (cioè per $\xi \to 1$, $(1-\xi) \approx 2e^{-2x}$) la funzione d'onda contenga solamente l'onda trasmessa ($\sim e^{ikx}$). L'espressione asintotica della funzione d'onda per $x \to -\infty$ $(\xi \to -1)$ si ottiene trasformando la funzione ipergeometrica per mezzo della formula (e, 7):

$$\psi \sim e^{-ikx}\frac{\Gamma(ik/\alpha)\,\Gamma(1-ik/\alpha)}{\Gamma(-s)\,\Gamma(1+s)} + e^{ikx}\frac{\Gamma(-ik/\alpha)\,\Gamma(1-ik/\alpha)}{\Gamma(-ik/\alpha-s)\,\Gamma(-ik/\alpha+s+1)}. \qquad (2)$$

Calcolato il quadrato del modulo del rapporto dei coefficienti in questa funzione, si ottiene la seguente espressione per il coefficiente di trasmissione $D = 1 - R$·

$$D = \frac{\operatorname{sh}^2 \frac{\pi k}{\alpha}}{\operatorname{sh}^2 \frac{\pi k}{\alpha} + \cos^2 \left(\frac{\pi}{2} \sqrt{1 - \frac{8mU_0}{\hbar^2\alpha^2}} \right)} \quad \text{per} \quad \frac{8mU_0}{\hbar^2\alpha^2} < 1,$$

$$D = \frac{\operatorname{sh}^2 \frac{\pi k}{\alpha}}{\operatorname{sh}^2 \frac{\pi k}{\alpha} + \operatorname{ch}^2 \left(\frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{8mU_0}{\hbar^2\alpha^2} - 1} \right)} \quad \text{per} \quad \frac{8mU_0}{\hbar^2\alpha^2} > 1.$$

La prima di queste formule vale anche nel caso in cui $U_0 < 0$, quando cioè la particella passa non sopra una barriera, bensí sopra una buca di potenziale.

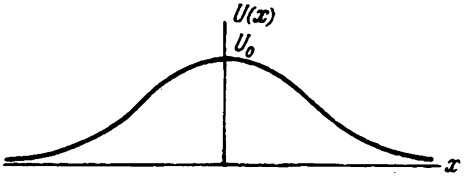


Fig. 8

Si osservi che in questo caso $D = 1$ se $1 + (8m \mid U_0 \mid/\hbar^2\alpha^2) = (2n + 1)^2$, cioè per determinati valori della profondità della buca $\mid U_0 \mid$ le particelle passanti sopra la buca non vengono riflesse. Ciò si vede già dall'espressione (2), dove, per s intero e positivo, il termine contenente e^{-ikx} manca completamente.

Capitolo IV

MOMENTO ANGOLARE

§ 26. *Momento angolare*

Per dedurre la legge di conservazione della quantità di moto nel § 15, abbiamo usato l'omogeneità dello spazio per un sistema di particelle chiuso. Oltre all'omogeneità, lo spazio gode anche della proprietà di isotropia: tutte le direzioni sono equivalenti. Per questo l'hamiltoniano di un sistema chiuso non deve cambiare in una rotazione di tutto il sistema di un angolo arbitrario attorno ad un asse qualsiasi. È sufficiente richiedere che questa condizione sia soddisfatta per una rotazione infinitesima arbitraria.

Sia $\delta\boldsymbol{\varphi}$ il vettore di una rotazione infinitesima, uguale in grandezza all'angolo di rotazione $\delta\varphi$ e diretto secondo l'asse attorno al quale avviene la rotazione. Le variazioni $\delta\mathbf{r}_a$ (dei raggi vettori delle particelle $\mathbf{r}_a$) in tale rotazione sono uguali a

$$\delta\mathbf{r}_a = [\delta\boldsymbol{\varphi}\cdot\mathbf{r}_a].$$

Una funzione arbitraria $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots)$ diventa in tale trasformazione

$$\psi(\mathbf{r}_1+\delta\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2+\delta\mathbf{r}_2, \ldots) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots) + \sum_a \delta\mathbf{r}_a\nabla_a\psi =$$

$$= \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots) + \sum_a [\delta\boldsymbol{\varphi}\cdot\mathbf{r}_a]\nabla_a\psi = \left(1+\delta\boldsymbol{\varphi}\sum_a [\mathbf{r}_a\nabla_a]\right)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots)$$

L'espressione

$$1+\delta\boldsymbol{\varphi}\sum_a [\mathbf{r}_a\nabla_a]$$

è l'operatore di rotazione infinitesima. Il fatto che una rotazione infinitesima non cambia l'hamiltoniano del sistema è espresso (cfr. § 15) dalla commutatività dell'operatore di rotazione con l'operatore $\hat{H}$. Poiché $\delta\boldsymbol{\varphi}$ è un vettore costante, questa condizione si riduce alla relazione

$$\left(\sum_a [\mathbf{r}_a\nabla_a]\right)\hat{H} - \hat{H}\left(\sum_a [\mathbf{r}_a\nabla_a]\right) = 0, \qquad (26,1)$$

che esprime una legge di conservazione.

La grandezza la cui conservazione per un sistema chiuso deriva dalla proprietà di isotropia dello spazio è *il momento angolare* del sistema (cfr. vol. I, *Meccanica*, § 9). In tal modo, l'operatore $\Sigma\,[\mathbf{r}_a\nabla_a]$ deve corrispondere, a meno di un fattore costante, al momento angolare totale del sistema, e ciascun termine della somma $[\mathbf{r}_a\nabla_a]$ al momento angolare di una singola particella.

Il coefficiente di proporzionalità va posto uguale a $-i\hbar$; l'espressione per l'operatore del momento angolare della particella $-i\hbar\,[\mathbf{r}\nabla] = [\widehat{\mathbf{rp}}]$ corrisponderà allora precisamente all'espressione classica $[\mathbf{rp}]$. In seguito, ci serviremo sempre del momento angolare misurato in unità $\hbar$. Indichiamo con $\hat{\mathbf{l}}$ l'operatore del momento angolare di una particella cosí definito, e con $\hat{\mathbf{L}}$ l'operatore del momento angolare dell'intero sistema. Cosí, l'operatore del momento angolare di una particella è:

$$\hbar\mathbf{l} = [\widehat{\mathbf{rp}}] = -i\hbar\,[\mathbf{r}\nabla] \tag{26,2}$$

ovvero, in componenti:

$$\hbar\hat{l}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y, \quad \hbar\hat{l}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z, \quad \hbar\hat{l}_z = y\hat{p}_y - y\hat{p}_x.$$

Per un sistema posto in un campo esterno il momento angolare generalmente non si conserva. Tuttavia la conservazione del momento angolare può aver luogo per una simmetria determinata del campo. Cosí, se il sistema si trova in un campo a simmetria centrale, tutte le direzioni partenti dal centro sono equivalenti, e il momento della quantità di moto rispetto a questo centro si conserverà. Analogamente, in un campo a simmetria assiale si conserva la componente del momento angolare lungo l'asse di simmetria. Tutte queste leggi di conservazione della meccanica classica restano valide anche nella meccanica quantistica.

In un sistema con momento angolare non conservato il momento angolare non ha valori determinati negli stati stazionari. In questi casi presenta talvolta interesse trovare il valore medio del momento angolare in uno stato stazionario dato. È facile vedere che il valore medio del momento angolare è nullo in ogni stato stazionario non degenere. Infatti, se si cambia il segno del tempo l'energia non cambia, e poiché ad un livello energetico dato corrisponde uno e un solo stato stazionario, ne segue che lo stato del sistema deve restare immutato se si sostituisce t con $-t$. Ciò significa che debbono restare immutati anche i valori medi di tutte le grandezze, del momento angolare in particolare. Ma quando cambia il segno del tempo, anche il momento angolare cambia di segno, e si avrebbe $\overline{\mathbf{L}} = -\overline{\mathbf{L}}$; ne segue che $\overline{\mathbf{L}} = 0$. Allo stesso risultato si arriva partendo dalla definizione matematica del valore medio di $\overline{\mathbf{L}}$ come integrale di $\psi^*\hat{\mathbf{L}}\psi$. Le fun-

zioni d'onda degli stati non degeneri sono reali (vedi la fine del § 18). Pertanto l'espressione

$$\overline{\mathbf{L}} = -i\hbar \int \psi \left(\sum_a [\mathbf{r}_a \nabla_a] \right) \psi \, dq$$

è immaginaria pura e poiché $\overline{\mathbf{L}}$ deve essere, ovviamente, una grandezza reale, è chiaro che $\overline{\mathbf{L}} = 0$.

Troviamo le regole di commutazione degli operatori del momento angolare con gli operatori delle coordinate e della quantità di moto. Mediante le relazioni (16,2) troviamo facilmente

$$\begin{aligned} &\{\hat{l}_x, x\} = 0, \quad \{\hat{l}_x, y\} = iz, \quad \{\hat{l}_x, z\} = -iy, \\ &\{\hat{l}_y, y\} = 0, \quad \{\hat{l}_y, z\} = ix, \quad \{\hat{l}_y, x\} = -iz, \\ &\{\hat{l}_z, z\} = 0, \quad \{\hat{l}_z, x\} = iy, \quad \{\hat{l}_z, y\} = -ix. \end{aligned} \tag{26,3}$$

Cosí, per esempio

$$\hat{l}_x y - y\hat{l}_x = \frac{1}{\hbar}(y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)\, y - y\,(y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)\frac{1}{\hbar} = -\frac{z}{\hbar}\{\hat{p}_y, y\} = iz.$$

Tutte le relazioni (26,3) possono essere scritte in forma tensoriale

$$\{\hat{l}_i, x_k\} = ie_{ikl}x_l, \tag{26,4}$$

dove e_{ikl} è un tensore unità antisimmetrico di rango tre[1]), ed è sottintesa la somma sugli indici « muti » (indici che si ripetono due volte).

Possiamo facilmente verificare che relazioni di commutazione analoghe valgono per gli operatori del momento angolare e della quantità di moto

$$\{\hat{l}_i, \hat{p}_k\} = ie_{ikl}\hat{p}_l. \tag{26,5}$$

---

[1]) Il tensore unità antisimmetrico di rango tre e_{ikl} (detto anche tensore unità assiale) è definito come un tensore antisimmetrico rispetto a tutti e tre gli indici, e con $e_{1\,2\,3} = 1$. È evidente che delle sue 27 componenti sono diverse da zero soltanto quelle 6 i cui indici i, k, l formano una permutazione qualunque dei numeri 1, 2, 3. Le componenti sono uguali a $+1$ se gli indici i, k, l sono ottenuti da 1, 2, 3 con un numero pari di permutazioni a coppie (trasposizioni), e valgono -1 se gli indici sono ottenuti con un numero dispari di trasposizioni. È evidente che

$$e_{ikl}e_{ikm} = 2\delta_{lm}, \quad e_{ikl}e_{ikl} = 6.$$

Le componenti del vettore $\mathbf{C} = [\mathbf{AB}]$, prodotto vettoriale di due vettori $\mathbf{A}$ e $\mathbf{B}$, possono essere scritte mediante il tensore e_{ikl} nella forma

$$C_i = e_{ikl}A_kB_l.$$

Mediante queste formule si possono facilmente stabilire le regole di commutazione per gli operatori delle componenti del momento angolare. Abbiamo

$$\hbar(\hat{l}_x\hat{l}_y - \hat{l}_y\hat{l}_x) = \hat{l}_x(z\hat{p}_x - x\hat{p}_z) - (z\hat{p}_x - x\hat{p}_z)\hat{l}_x =$$
$$= (\hat{l}_x z - z\hat{l}_x)\hat{p}_x - x(\hat{l}_x\hat{p}_z - \hat{p}_z\hat{l}_x) = -iy\hat{p}_x + ix\hat{p}_y = i\hbar\hat{l}_z.$$

In tal modo,

$$\{\hat{l}_y, \hat{l}_z\} = i\hat{l}_x, \quad \{\hat{l}_z, \hat{l}_x\} = i\hat{l}_y, \quad \{\hat{l}_x, \hat{l}_y\} = i\hat{l}_z \tag{26,6}$$

ovvero

$$\{\hat{l}_i, \hat{l}_k\} = ie_{ikl}\hat{l}_l. \tag{26,7}$$

Relazioni assolutamente identiche valgono per gli operatori $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ del momento angolare totale del sistema. Infatti, poichè gli operatori dei momenti angolari delle diverse particelle commutano fra di loro, si ha per esempio,

$$\sum_a \hat{l}_{ay} \sum_a \hat{l}_{az} - \sum_a \hat{l}_{az} \sum_a \hat{l}_{ay} = \sum_a (\hat{l}_{ay}\hat{l}_{az} - \hat{l}_{az}\hat{l}_{ay}) = i \sum_a \hat{l}_{ax}.$$

Cosí,

$$\{\hat{L}_y, \hat{L}_z\} = i\hat{L}_x, \quad \{\hat{L}_z, \hat{L}_x\} = i\hat{L}_y, \quad \{\hat{L}_x, \hat{L}_y\} = i\hat{L}_z. \tag{26,8}$$

Le relazioni (26,8) mostrano che le tre componenti del momento angolare non possono avere simultaneamente valori determinati (salvo nel caso che siano tutte e tre nulle, vedi piú avanti). A questo proposito il momento angolare differisce essenzialmente dalla quantità di moto le cui tre componenti sono misurabili simultaneamente.

Formiamo con gli operatori $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ l'operatore del quadrato del valore assoluto del vettore momento angolare:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2. \tag{26,9}$$

Questo operatore commuta con ciascuno degli operatori $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$:

$$\{\hat{\mathbf{L}}^2, L_x\} = 0, \quad \{\hat{\mathbf{L}}^2, L_y\} = 0, \quad \{\hat{\mathbf{L}}^2, L_z\} = 0. \tag{26,10}$$

Infatti, utilizzando la (26,8), si ha per esempio,

$$\{\hat{L}_x^2, \hat{L}_z\} = \hat{L}_x\{\hat{L}_x, \hat{L}_z\} + \{\hat{L}_x, \hat{L}_z\}\hat{L}_x = -i(\hat{L}_x\hat{L}_y + \hat{L}_y\hat{L}_x),$$
$$\{\hat{L}_y^2, \hat{L}_z\} = i(\hat{L}_x\hat{L}_y + \hat{L}_y, \hat{L}_x),$$
$$\{\hat{L}_z^2, \hat{L}_z\} = 0.$$

Sommando queste uguaglianze, si ottiene l'ultima delle relazioni (26,10).

Dal punto di vista fisico, le relazioni (26,10) significano che il quadrato del momento angolare (cioè il suo valore assoluto) può avere valori determinati contemporaneamente con una delle sue componenti.

Risulta spesso piú comodo usare, in luogo degli operatori $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, le loro combinazioni complesse

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y, \quad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y. \tag{26,11}$$

È facile verificare con un calcolo diretto usando la formula (26,8) che per queste combinazioni valgono le regole di commutazione seguenti:

$$\{\hat{L}_+, \hat{L}_-\} = 2\hat{L}_z, \quad \{\hat{L}_z, \hat{L}_+\} = \hat{L}_+, \quad \{\hat{L}_z, \hat{L}_-\} = -\hat{L}_-. \tag{26,12}$$

Non è difficile inoltre verificare che

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_+\hat{L}_- + \hat{L}_z^2 - \hat{L}_z = \hat{L}_-\hat{L}_+ + \hat{L}_z^2 + \hat{L}_z. \tag{26,13}$$

Infine, scriviamo le espressioni, spesso usate, dell'operatore del momento angolare di una particella in coordinate sferiche. Introducendo queste ultime mediante le relazioni note

$$x = r \operatorname{sen}\theta \cos\varphi, \quad y = r \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\varphi, \quad z = r\cos\theta,$$

dopo un semplice calcolo otteniamo le seguenti espressioni:

$$\hat{l}_z = -i\frac{\partial}{\partial\varphi}, \tag{26,14}$$

$$\hat{l}_\pm = e^{\pm i\varphi}\left(\pm\frac{\partial}{\partial\theta} + i\operatorname{ctg}\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right). \tag{26,15}$$

Sostituendo queste espressioni nella (26,13), otteniamo l'operatore del quadrato del momento angolare della particella nella forma

$$\hat{\mathbf{l}}^2 = -\left[\frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right]. \tag{26,16}$$

Si osservi che questo è, a meno di un fattore, la parte angolare dell'operatore di Laplace.

§ 27. *Autovalori del momento angolare*

Per determinare gli autovalori della proiezione del momento angolare di una particella lungo una direzione è comodo usare l'espressione per il suo operatore in coordinate sferiche, dirigendo l'asse polare lungo la direzione considerata. Secondo la formula (26,14), l'equazione $\hat{l}_z\psi = \hat{l}_z\psi$ si scrive nella forma

$$-i\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = l_z\psi. \tag{27,1}$$

La sua soluzione è

$$\psi = f(r, \theta)\, e^{il_z\varphi},$$

dove $f(r, \theta)$ è una funzione arbitraria di r e θ. Perché la funzione ψ sia univoca, è necessario che essa sia periodica in φ con periodo 2π. Ne segue[1])

$$l_z = m, \quad m = 0, \quad \pm 1, \ \pm 2, \ \ldots \tag{27,2}$$

In tal modo gli autovalori j_z sono uguali ai numeri interi positivi e negativi compreso lo zero. Indichiamo con

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{im\varphi}. \tag{27,3}$$

il fattore dipendente da φ, che è caratteristico delle autofunzioni dell'operatore $\hat{l}_z$. Queste funzioni sono normalizzate, cosicché

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\varphi)\, \Phi_{m'}(\varphi)\, d\varphi = \delta_{mm'}. \tag{27,4}$$

Gli autovalori della componente sull'asse z del momento angolare totale del sistema sono anche, evidentemente, dei numeri interi positivi e negativi:

$$L_z = M, \quad M = 0, \quad \pm 1, \ \pm 2, \ \ldots \tag{27,5}$$

(ciò è dovuto al fatto che l'operatore $\hat{L}_z$ è la somma degli operatori $\hat{l}_z$ delle singole particelle, operatori che commutano fra loro).

Poiché la direzione dell'asse delle z non è privilegiata in alcun modo, è ovvio che lo stesso risultato si ottiene per $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, e in generale per le componenti del momento angolare, qualunque sia la direzione: essi possono assumere solamente valori interi. Questo risultato può sembrare a prima vista paradossale, in particolare se lo si vuole applicare a due direzioni infinitamente vicine. Ma in realtà occorre tener conto che l'unica autofunzione comune degli operatori $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ corrisponde ai valori simultanei

$$L_x = L_y = L_z = 0;$$

in questo caso, il vettore momento angolare e, di conseguenza, le sue proiezioni lungo una direzione qualsiasi sono uguali a zero. Se, invece, almeno uno degli autovalori L_x, L_y, L_z è diverso da zero, non esistono autofunzioni comuni degli operatori corrispondenti. In altri termini, non esistono stati in cui due o tre componenti del

[1]) L'uso universalmente seguito di indicare gli autovalori della proiezione del momento angolare con la lettera m, la stessa con cui si indica la massa della particella in pratica non può far sorgere confusione.

momento angolare lungo direzioni diverse abbiano simultaneamente valori determinati (diversi da zero), cosicché è possibile parlare di valori interi solamente per una di queste componenti.

Gli stati stazionari di un sistema che si differenziano solamente per il valore di M hanno la stessa energia, conclusione alla quale si arriva già da considerazioni generali sul fatto che la direzione dell'asse z non è fissato a priori. Ciò equivale a dire che i livelli energetici di un sistema con momento angolare (non nullo) che si conserva sono degeneri[1]).

Passiamo ora alla determinazione degli autovalori del quadrato del momento angolare e mostriamo come si possono trovare questi autovalori usando solo le regole di commutazione (26,8). Indichiamo con ψ_M le funzioni d'onda degli stati stazionari corrispondenti allo stesso valore di $\mathbf{L}^2$ che si riferiscono ad uno stesso livello energetico degenere e si differenziano per il valore di M[2]).

Poiché le due direzioni dell'asse delle z sono fisicamente equivalenti, osserviamo anzitutto che, per ogni valore positivo possibile $M = |M|$ ne esiste uno corrispondente negativo $M = -|M|$. Indichiamo con L (numero intero positivo o zero) il valore massimo possibile di $|M|$ (per un dato valore di $\mathbf{L}^2$). L'esistenza stessa di un limite superiore deriva dal fatto che la differenza $\hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}^2z = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2$ è l'operatore di una grandezza fisica essenzialmente positiva $L_x^2 + L_y^2$ e i suoi autovalori non possono essere negativi.

Applicando l'operatore $\hat{L}_z\hat{L}_\pm$ alla autofunzione ψ_M dell'operatore $\hat{L}_z$ ed usando la regola di commutazione (26,12), otteniamo

$$\hat{L}_z\hat{L}_\pm\psi_M = (M \pm 1)\,\hat{L}_\pm\psi_M. \tag{27,6}$$

Ciò prova che la funzione $\hat{L}_\pm\psi_M$ è (a meno di una costante di normalizzazione) l'autofunzione corrispondente al valore $M \pm 1$ dell'operatore L_z

$$\psi_{M+1} = \text{costante}\cdot\hat{L}_+\psi_M, \quad \psi_{M-1} = \text{costante}\cdot\hat{L}_-\psi_M. \tag{27,7}$$

---

[1]) Questo è un caso particolare del teorema generale del § 10 sulla degenerazione dei livelli in presenza di almeno due grandezze conservative con operatori non commutativi. Qui tali sono le componenti del momento angolare.

[2]) Qui è sottinteso che non esiste alcuna degenerazione supplementare che comporti l'identità dei valori dell'energia per valori diversi del quadrato del momento angolare. Ciò è valido per lo spettro discreto (tranne che per il caso della cosiddetta « degenerazione accidentale » in un campo coulombiano; vedi § 36) e non è valido in generale per i livelli energetici dello spettro continuo. Tuttavia, anche in presenza di una degenerazione supplementare è sempre possibile scegliere le autofunzioni in modo tale che esse corrispondano a stati con valori determinati di $\mathbf{L}^2$, e quindi scegliere tra questi degli stati con valori uguali di E e $\mathbf{L}^2$. Matematicamente ciò si esprime nel fatto che le matrici degli operatori commutativi si possono sempre diagonalizzare simultaneamente. In seguito, in casi analoghi, per brevità, agiremo come se non vi fosse alcuna degenerazione supplementare, e tenendo presente che in realtà, secondo quanto detto sopra, i risultati ottenuti non dipendono da questa supposizione.

Se nella prima di queste uguaglianze si pone $M = L$, si dovrà avere identicamente

$$\hat{L}_+\psi_L = 0, \tag{27,8}$$

poiché, per definizione, non esistono stati in cui $M > L$. Applicando a questa uguaglianza l'operatore $\hat{L}_-$ ed usando l'uguaglianza (26,13), otteniamo

$$\hat{L}_-\hat{L}_+\psi_L = (\hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2 - \hat{L}_z)\,\psi_L = 0.$$

Ma poiché ψ_M sono le autofunzioni comuni degli operatori $\hat{\mathbf{L}}^2$ e $\hat{L}_z$, allora

$$\hat{\mathbf{L}}^2\psi_L = \mathbf{L}^2\psi_L, \quad \hat{L}_z^2\psi_L = L^2\psi_L, \quad \hat{L}_z\psi_L = L\psi_L,$$

cosicché l'equazione ottenuta dà

$$\mathbf{L}^2 = L\,(L + 1). \tag{27,9}$$

La formula (27,9) determina gli autovalori del quadrato del momento angolare; il numero L assume tutti i valori interi positivi incluso lo zero. Per un dato valore di L, la componente $L_z = M$ del momento angolare può prendere i valori

$$M = L,\ L - 1,\ \ldots,\ -L, \tag{27,10}$$

cioè in tutto $2L + 1$ valori diversi. Cosí, il livello energetico corrispondente al momento angolare L è $(2L + 1)$ volte degenere; di questa degenerazione si parla di solito come di degenerazione relativa alle direzioni del momento angolare. Lo stato di momento nullo, $L = 0$ (le sue tre componenti sono quindi nulle), non è degenere. Osserviamo che la funzione d'onda di tale stato gode di simmetria sferica; ciò si vede già dal fatto che la sua variazione in ogni rotazione infinitesima, data dall'espressione $\hat{\mathbf{L}}\psi$, nel caso considerato si annulla.

Per brevità, parleremo spesso di « momento angolare L » del sistema intendendo con questo il momento angolare il cui quadrato è uguale a $L\,(L + 1)$; della componente sull'asse delle z del momento angolare si parla semplicemente come di « proiezione del momento angolare ».

Indichiamo con la lettera minuscola l il momento angolare di una sola particella, scriviamo cioè per essa la formula (27,9) nella forma

$$\mathbf{l}^2 = l\,(l + 1). \tag{27,11}$$

Calcoliamo gli elementi di matrice delle grandezze L_x e L_z nella rappresentazione nella quale insieme con l'energia sono diagonali $\mathbf{L}^2$ e $\mathbf{L}_z$ (*M. Born*, *W. Heisenberg*, *P. Jordan*, 1926). Osserviamo prima di tutto che, poiché gli operatori $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ commutano con l'ha-

miltoniano, le loro matrici sono diagonali rispetto all'energia, cioè tutti gli elementi di matrice delle transizioni tra stati con energie differenti (e con momenti L differenti) sono nulli. È sufficiente quindi considerare gli elementi di matrice delle transizioni entro un gruppo di stati con valori differenti di M, corrispondenti a un livello energetico degenere.

Dalle formule (27,7) si vede che nella matrice dell'operatore $\hat{L}_+$ sono diversi da zero soltanto gli elementi corrispondenti alle transizioni $M-1 \to M$, e nella matrice dell'operatore $\hat{L}_-$ gli elementi corrispondenti alle transizioni $M \to M-1$. Tenendo presente questo, troviamo gli elementi di matrice diagonali dei due membri dell'uguaglianza (26,13) ottenendo [1])

$$L(L+1) = \langle M \,|\, L_+ \,|\, M-1 \rangle \langle M-1 \,|\, L_- \,|\, M \rangle + M^2 - M.$$

Essendo gli operatori $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ hermitiani, si ha

$$\langle M-1 \,|\, L_- \,|\, M \rangle = \langle M \,|\, L_+ \,|\, M-1 \rangle^*,$$

scriviamo questa uguaglianza nella forma

$$|\langle M \,|\, L_+ \,|\, M-1 \rangle|^2 = L(L+1) - M(M-1) = (L-M+1)(L+M),$$

da cui[2])

$$\langle M \,|\, L_+ \,|\, M-1 \rangle = \langle M-1 \,|\, L_- \,|\, M \rangle = \sqrt{(L+M)(L-M+1)} \qquad (27,12)$$

Per gli elementi di matrice non nulli delle grandezze L_x e L_y si trova quindi

$$\langle M \,|\, L_x \,|\, M-1 \rangle = \langle M-1 \,|\, L_x \,|\, M \rangle = \frac{1}{2}\sqrt{(L+M)(L-M+1)},$$

$$\langle M \,|\, L_y \,|\, M-1 \rangle = -\langle M-1 \,|\, L_y \,|\, M \rangle = -\frac{i}{2}\sqrt{(L+M)(L-M+1)}. \qquad (27,13)$$

Richiamiamo l'attenzione sul fatto che mancano nelle matrici delle grandezze L_x, L_y elementi diagonali. Poiché l'elemento di matrice diagonale dà il valore medio delle grandezze nello stato corrispondente, ciò significa che negli stati con valori determinati di L_z, i valori medi di L_x e L_y sono nulli: $\overline{L}_x = \overline{L}_y = 0$. Cosí, se la proiezione del momento angolare in una qualche direzione dello spazio ha una determinata importanza, la stessa direzione è assunta da tutto il vettore $\overline{\mathbf{L}}$.

---

[1]) Nell'esprimere gli elementi di matrice omettiamo, per abbreviare la scrittura, tutti gli indici rispetto ai quali essi sono diagonali (compreso l'indice L).

[2]) La scelta del segno in questa formula è conforme alla scelta dei fattori di fase nelle autofunzioni del momento angolare.

§ 28 *Autofunzioni del momento angolare*

L'assegnazione dei valori di l e m non definisce completamente la funzione d'onda. Ciò si vede già dal fatto che le espressioni degli operatori di queste grandezze in coordinate sferiche contengono solamente gli angoli θ e φ, cosicché le loro autofunzioni possono contenere un fattore arbitrario dipendente da r. Consideriamo qui soltanto la parte angolare della funzione d'onda, caratteristica delle autofunzioni del momento angolare, che indicheremo con $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ e che normalizzano con la condizione

$$\int |Y_{lm}|^2 \, do = 1$$

($do = \operatorname{sen}\theta \, d\theta \, d\varphi$ è l'elemento di angolo solido).

Come si vedrà dai calcoli successivi, il problema della determinazione delle autofunzioni comuni degli operatori $\hat{l}^2$ e $\hat{l}_z$ ammette la separazione delle variabili θ e φ, e queste autofunzioni si possono porre nella forma

$$Y_{lm} = \Phi_m(\varphi)\, \Theta_{lm}(\theta), \tag{28,1}$$

dove $\Phi_m(\varphi)$ sono le autofunzioni dell'operatore $\hat{l}_z$ determinate dalla formula (27,3). Poiché le funzioni Φ_m sono già normalizzate con la condizione (27,4), le funzioni Θ_{lm} debbono essere normalizzate allora dalla condizione

$$\int_0^\pi |\Theta_{lm}|^2 \operatorname{sen}\theta \, d\theta = 1. \tag{28,2}$$

Le funzioni Y_{lm} con l o m differenti risultano automaticamente ortogonali:

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y^*_{l'm'} Y_{lm} \operatorname{sen}\theta \, d\theta \, d\varphi = \delta_{ll'}\delta_{mm'}, \tag{28,3}$$

come autofunzioni degli operatori del momento angolare corrispondenti ad autovalori diversi. Sono separatamente ortogonali anche le funzioni $\Phi_m(\varphi)$ (vedi (27,4)) come autofunzioni dell'operatore $\hat{l}_z$ corrispondenti ai suoi diversi autovalori m. Le funzioni $\Theta_{lm}(\theta)$, invece, non sono di per sé autofunzioni di qualche operatore del momento angolare; esse sono reciprocamente ortogonali per l diversi, ma non per m diversi.

Il metodo piú diretto per calcolare le funzioni cercate consiste nel determinare le autofunzioni dell'operatore $\hat{\mathbf{l}}^2$ scritto in coordinate sferiche (formula (26,16)). L'equazione $\hat{\mathbf{l}}^2\psi = \hat{\mathbf{l}}^2\psi$ diventa:

$$\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + l(l+1)\,\psi = 0.$$

Sostituendo in questa equazione ψ nella forma (28,1), per la funzione Θ_{lm} otteniamo l'equazione

$$\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{d\Theta_{lm}}{d\theta}\right)-\frac{m^2}{\operatorname{sen}^2\theta}\Theta_{lm}+l\,(l+1)\,\Theta_{lm}=0. \qquad (28,4)$$

Questa equazione è ben nota dalla teoria delle funzioni sferiche. Essa ha soluzioni che soddisfano le condizioni di limitatezza e univocità per i valori interi positivi $l \geqslant |\,m\,|$, in accordo con gli autovalori del momento angolare ottenuti sopra mediante il metodo matriciale. Le soluzioni corrispondenti sono i cosiddetti polinomi associati di Legendre $P_l^m(\cos\theta)$ (vedi § *c*, Appendice matematica). Normalizzando la soluzione con la condizione (28,2), otteniamo[1])

$$\Theta_{lm}=(-1)^m\,i^l\sqrt{\frac{(2l+1)}{2}\,\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\,P_l^m(\cos\theta). \qquad (28,5)$$

Qui si suppone $m \geqslant 0$. Per m negativo determiniamo Θ_{lm} con la relazione

$$\Theta_{l,\,-|m|}=(-1)^m\,\Theta_{l|m|}, \qquad (28,6)$$

cioè Θ_{lm} per $m < 0$ è rappresentata dalla formula (28,5) dove occorre scrivere $|\,m\,|$ in luogo di m e omettere il fattore $(-1)^m$.

Cosí, dal punto di vista matematico, le autofunzioni del momento angolare risultano essere le funzioni sferiche normalizzate in un determinato modo. Per facilitare i successivi riferimenti, scriviamo qui l'espressione completa di queste funzioni, nella quale si è tenuto conto di tutte le definizioni date:

$$Y_{lm}(\theta,\,\varphi)=(-1)^{(m+|m|)/2}\,i^l\left[\frac{2l+1}{4\pi}\,\frac{(l-|\,m\,|)!}{(l+|\,m\,|)!}\right]^{1/2}P_l^{|m|}(\cos\theta)\,e^{im\varphi}. \qquad (28,7)$$

In particolare,

$$Y_{l0}=i^l\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\,P_l(\cos\theta). \qquad (28,8)$$

È evidente che le funzioni che si distinguono per il segno di m sono legate dalle relazioni

$$(-1)^{l-m}\,Y_{l,\,-m}=Y_{lm}^*. \qquad (28,9)$$

Per $l = 0$ (anche $m = 0$) la funzione sferica si riduce a una costante. In altri termini, le funzioni d'onda degli stati di una parti-

---

[1]) La scelta del fattore di fase non è determinata, ovviamente, dalla condizione di normalizzazione. La definizione della quale ci serviremo in questo libro è la piú naturale dal punto di vista della teoria generale della composizione dei momenti; essa si differenzia da quella usata di solito per il fattore i^l. I vantaggi di tale scelta risultano chiari dalle note alle pagg. 269, 510, 517.

cella con momento angolare nullo dipendono solamente da r, cioè godono di simmetria sferica completa, ciò che è in accordo con l'affermazione generale del § 27.

Per un dato m, i valori di l, a partire da $|m|$, numerano gli autovalori successivi di $\mathbf{l}^2$ in ordine crescente di grandezza. Di conseguenza, in base al teorema generale sugli zeri delle autofunzioni (§ 21), possiamo concludere che la funzione Θ_{lm} si annulla per $l-|m|$ valori diversi dell'angolo θ; in altri termini, essa ha come linee nodali $l-|m|$ « paralleli » della sfera. Quanto alle funzioni angolari complete, esse avranno come linee nodali, se si prendono con fattori reali $\cos m\varphi$ o $\operatorname{sen} m\varphi$ in luogo di $e^{\pm i|m|\varphi}$ [1]), anche $|m|$ « meridiani »; il numero totale delle linee nodali sarà allora uguale a l.

Infine, mostriamo come si possono calcolare le funzioni Θ_{lm} mediante il metodo matriciale. Il procedimento è analogo a quello per le funzioni d'onda dell'oscillatore, impiegato nel § 23. Partiamo dall'uguaglianza (27,8): $\hat{l}_+\psi_{ll}=0$. Utilizzando l'espressione (26,15) per l'operatore $\hat{l}_+$ e sostituendo

$$Y_{ll}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{il\varphi}\Theta_{ll}(\theta),$$

otteniamo per Θ_{ll} l'equazione

$$\frac{d\Theta_{ll}}{d\theta}-l\operatorname{ctg}\theta\Theta_{ll}=0,$$

da cui $\Theta_{ll}=\text{costante}\cdot\operatorname{sen}^l\theta$. Determinata la costante mediante la condizione di normalizzazione, otteniamo

$$\Theta_{ll}=(-i)^l\sqrt{\frac{(2l+1)!}{2}}\frac{1}{2^l l!}\operatorname{sen}^l\theta. \qquad (28,10)$$

Utilizzando quindi la (27,12), scriviamo

$$\hat{l}_-Y_{l,\,m+1}=(l_-)_{m,\,m+1}Y_{lm}=\sqrt{(l-m)(l+m+1)}\,Y_{lm}.$$

Una successiva applicazione di questa formula dà:

$$\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\,Y_{lm}=\frac{1}{\sqrt{(2l)!}}\,\hat{l}_-^{\,l-m}Y_{ll}.$$

Il calcolo del secondo membro dell'uguaglianza si fa facilmente se si usa l'espressione (26,15) dell'operatore $\hat{l}_-$ secondo la quale si ha

$$\hat{l}_-[f(\theta)e^{im\varphi}]=e^{i(m-1)\varphi}\operatorname{sen}^{1-m}\theta\frac{d}{d\cos\theta}(f\operatorname{sen}^m\theta).$$

---

[1]) Ogni funzione di questo genere corrisponde a uno stato in cui l_z non ha un valore determinato, ma può avere, con uguale probabilità, i valori $\pm m$.

Una successiva applicazione di questa formula dà

$$\hat{l}_-^{l-m} e^{il\varphi}\Theta_{ll} = e^{im\varphi}\,\mathrm{sen}^{-m}\theta \frac{d^{l-m}}{(d\cos\theta)^{l-m}}(\mathrm{sen}^l\,\theta\cdot\Theta_{ll}).$$

Infine, usando queste relazioni e l'espressione (28,10) di Θ_{ll}, otteniamo la formula

$$\Theta_{lm}(\theta) = (-i)^l \sqrt{\frac{2l+1}{2}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}}\,\frac{1}{2^l l!\,\mathrm{sen}^m\theta}\,\frac{d^{l-m}}{(d\cos\theta)^{l-m}}\,\mathrm{sen}^{2l}\,\theta, \tag{28,11}$$

che coincide con la (28,5).

§ 29. *Elementi di matrice di vettori*

Consideriamo di nuovo un sistema di particelle isolato[1]; siano f una qualsiasi grandezza fisica scalare che la caratterizza e $\hat{f}$ l'operatore corrispondente a questa grandezza. Ogni scalare è invariante rispetto alle rotazioni del sistema di coordinate. Pertanto l'operatore scalare $\hat{f}$ non cambia per effetto dell'operazione di rotazione, esso cioè commuta con l'operatore di rotazione. Sappiamo però che l'operatore di rotazione infinitesima coincide, a meno di un fattore costante, con l'operatore del momento angolare, cosicché

$$\{\hat{f},\ \hat{\mathbf{L}}\} = 0. \tag{29,1}$$

Dalla commutatività di $\hat{f}$ con l'operatore del momento angolare segue che la matrice della grandezza f, rispetto alle transizioni tra gli stati con valori determinati di L e M, è diagonale in questi indici. Inoltre, dato che l'assegnazione del valore M determina solamente l'orientazione del sistema rispetto agli assi coordinati, dal momento che il valore di una grandezza scalare non dipende affatto da questa orientazione si può affermare che gli elementi di matrice $\langle n'LM' \mid f \mid nLM\rangle$ non dipendono dal valore di M (la lettera n esprime convenzionalmente l'insieme di tutti i numeri quantici, tranne L e M, che determinano lo stato del sistema). La dimostrazione formale di questa affermazione può essere fatta partendo dalla commutatività degli operatori $\hat{f}$ e $\hat{L}_+$:

$$\hat{f}\hat{L}_+ - \hat{L}_+\hat{f} = 0. \tag{29,2}$$

Scriviamo l'elemento di matrice di questa uguaglianza per la transizione $n,\ L,\ M \to n',\ L,\ M+1$. Tenendo conto del fatto che la

[1]) Tutti i risultati di questo paragrafo sono validi anche per una particella posta in un campo a simmetria centrale (e, in generale, in tutti i casi in cui si conserva il momento angolare).

matrice della grandezza L_+ ha soltanto gli elementi con $n, L, M \to \to n, L, M+1$, troviamo

$$\langle n', L, M+1 | f | n, L, M+1 \rangle \langle n, L, M+1 | L_+ | n, L, M \rangle = \\ = \langle n', L, M+1 | L_+ | n' L, M \rangle \langle n', L, M | f | n, L, M \rangle,$$

e poiché gli elementi di matrice di L_+ non dipendono dall'indice n, si ha

$$\langle n', L, M+1 | f | n, L, M+1 \rangle = \langle n', L, M | f | n, L, M \rangle, \qquad (29,3)$$

da cui segue che, tutti gli elementi di matrice del tipo $n', L, M | f | n, L, M \rangle$ con M diversi (restando identici gli altri indici) sono uguali.

Applicando questo risultato all'hamiltoniano stesso, otteniamo l'indipendenza già nota dall'energia degli stati stazionari da M, cioè i livelli energetici sono $(2L+1)$ volte degeneri.

Sia ora **A** una grandezza fisica vettoriale che caratterizza un sistema isolato. In una rotazione del sistema di coordinate (in particolare, in una rotazione infinitesima, sotto l'azione, cioè, dell'operatore del momento angolare) le componenti del vettore si trasformano le une per mezzo delle altre. Quindi, anche come risultato della commutazione degli operatori $\hat{L}_i$ con gli operatori $\hat{A}_i$ si debbono ottenere di nuovo le componenti dello stesso vettore $\hat{A}_i$. Quali precisamente lo si può stabilire osservando che, nel caso particolare in cui **A** è il raggio vettore della particella, si debbono ottenere le formule (26,4). Si trovano cosí le regole di commutazione:

$$\{\hat{L}_i, \hat{A}_k\} = i e_{ikl} \hat{A}_l. \qquad (29,4)$$

Queste relazioni permettono di ottenere una serie di risultati riguardanti la forma delle matrici delle componenti del vettore **A** (*M. Born*, *W. Heisenberg*, *P. Jordan*, 1926). In primo luogo, è possibile trovare le regole di selezione che determinano le transizioni per le quali gli elementi di matrice possono essere diversi da zero. Tuttavia non riportiamo qui i rispettivi calcoli assai complessi, perché, come si vedrà in seguito (§ 107), queste regole risultano in realtà direttamente dalle proprietà generali di trasformazione delle grandezze vettoriali e possono essere di fatto trovate senza bisogno di calcoli. Riportiamo qui queste regole senza deduzione.

Gli elementi di matrice di tutte le componenti di un vettore possono essere diversi da zero soltanto nelle transizioni in cui il momento L varia non di piú di un'unità:

$$L \to L, L \pm 1. \qquad (29,5)$$

Esiste, inoltre, una regola di selezione supplementare che esclude le transizioni tra due stati qualsiasi in cui $L = 0$; questa regola è una

conseguenza evidente della simmetria sferica completa degli stati con momento angolare nullo.

Le regole di selezione relative alla proiezione del momento M sono differenti per le diverse componenti del vettore. E cioè, possono essere diversi da zero gli elementi di matrice delle transizioni in cui M varia nel modo seguente:

$$\begin{aligned} &\text{per } A_+ = A_x + iA_y \quad && M \to M+1, \\ &\text{per } A_- = A_x - iA_y \quad && M \to M-1, \\ &\text{per } A_z && M \to M. \end{aligned} \tag{29,6}$$

Inoltre, risulta possibile determinare in forma generale la dipendenza degli elementi di matrice del vettore dal numero M. Diamo, pure senza deduzione, queste formule importanti, spesso utilizzate perché anch'esse sono in realtà un caso particolare di relazioni più generali (riguardanti qualsiasi grandezza tensoriale) che saranno dedotte nel § 107.

Gli elementi di matrice non nulli della grandezza A_z sono dati dalle seguenti formule:

$$\begin{aligned} \langle n'LM \,|\, A_z \,|\, nLM\rangle &= \frac{M}{\sqrt{L(L+1)(2L+1)}} \langle n'L \,||\, A \,||\, nL\rangle, \\ \langle n'LM \,|\, A_z \,|\, n,\ L-1,\ M\rangle &= \sqrt{\frac{L^2-M^2}{L(2L-1)(2L+1)}} \langle n'L \,||\, A \,||\, n,\ L-1\rangle, \\ \langle n',\ L-1,\ M \,|\, A_z \,|\, nLM\rangle &= \sqrt{\frac{L^2-M^2}{L(2L-1)(2L+1)}} \langle n',\ L-1 \,||\, A \,||\, nL\rangle. \end{aligned} \tag{29,7}$$

Il simbolo

$$\langle n'L' \,||\, A \,||\, nL\rangle$$

indica qui i cosiddetti *elementi di matrice ridotti*, grandezze non dipendenti dal numero quantico M[1]). Essi sono legati dalle relazioni

$$\langle n'L' \,||\, A \,||\, nL\rangle = \langle nL \,||\, A \,||\, n'L'\rangle^*, \tag{29,8}$$

che seguono immediatamente dal fatto che l'operatore $\hat{A}_z$ è hermitiano.

Mediante gli stessi elementi ridotti sono espressi gli elementi di matrice delle grandezze A_- e A_+. Gli elementi di matrice non nulli di A_- sono

---

[1]) I denominatori dipendenti da L nelle formule (29,7) e (29,9) corrispondono alle notazioni generali introdotte nel § 107. L'opportunità di questi denominatori appare, in particolare, nella forma semplice che la formula (29,12) assume per gli elementi di matrice del prodotto scalare di due vettori.

Il simbolo dell'elemento di matrice ridotto va inteso come un tutt'uno (a differenza di quanto è stato detto del simbolo dell'elemento di matrice (11,17)).

$$\langle n', L, M-1 | A_- | nLM\rangle = \sqrt{\frac{(L-M+1)(L+M)}{L(L+1)(2L+1)}}\,\langle n'L || A || nL\rangle,$$

$$\langle n', L, M-1 | A_- | n, L-1, M\rangle =$$

$$= \sqrt{\frac{(L-M+1)(L-M)}{L(2L-1)(2L+1)}}\,\langle n'L || A || n, L-1\rangle, \qquad (29,9)$$

$$\langle n', L-1, M-1 | A_{-1} | nLM\rangle =$$

$$= -\sqrt{\frac{(L+M-1)(L+M)}{L(2L-1)(2L+1)}}\,\langle n', L-1 || A || nL\rangle.$$

Gli elementi di matrice di A_+ non richiedono formule particolari perché, essendo A_x e A_y reali, si ha

$$\langle n'L'M' | A_+ | nLM\rangle = \langle nLM | A_- | n'L'M'\rangle^*. \qquad (29,10)$$

Riportiamo una formula che esprime gli elementi di matrice dello scalare **AB** attraverso gli elementi di matrice ridotti delle due grandezze vettoriali **A** e **B**. È comodo effettuare il calcolo scrivendo l'operatore $\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}$ nella forma

$$\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}} = \frac{1}{2}(\hat{A}_+\hat{B}_- + \hat{A}_-\hat{B}_+) + \hat{A}_z\hat{B}_z. \qquad (29,11)$$

La matrice della grandezza **AB** (come pure di ogni scalare) è diagonale rispetto a L e M. Il calcolo mediante le formule (29,7-29,9) conduce al risultato:

$$\langle n'LM | \mathbf{AB} | nLM\rangle = \frac{1}{2L+1} \sum_{n'', L''} \langle n'L || A || n''L''\rangle \langle n''L'' | B | nL\rangle, \qquad (29,12)$$

dove L'' prende i valori L, $L \pm 1$.

Scriviamo, a titolo informativo, gli elementi di matrice ridotti del vettore **L**. Dal confronto delle formule (29,9) e (27,12) si ricava

$$\langle L || L || L\rangle = \sqrt{L(L+1)(2L+1)}, \quad \langle L-1 || L || L\rangle =$$

$$= \langle L || L || L-1\rangle = 0. \qquad (29,13)$$

Il vettore unità **n** nella direzione del raggio vettore di una particella è una grandezza che si incontra spesso nelle applicazioni; determiniamone quindi gli elementi di matrice ridotti. È sufficiente a tale scopo calcolare, per esempio, gli elementi di matrice di $n_z = \cos\theta$ nel caso in cui la proiezione del momento angolare è nulla: $m = 0$. Si ha

$$\langle l-1, 0 | n_z | l0\rangle = \int_0^\pi \Theta^*_{l-1,\,0} \cos\theta \Theta_{l0} \operatorname{sen}\theta\, d\theta$$

dove le funzioni Θ_{l0} sono date dalla (28,11). Il calcolo dell'integrale dà[1]):

$$\langle l-1,\ 0\,|\,n_z\,|\,l0\rangle = il/\sqrt{(2l-1)(2l+1)}.$$

Quanto agli elementi di matrice per le transizioni $l \to l$, essi sono nulli (cosí come per ogni vettore polare di una singola particella; vedi piú avanti la (30,8)). Il confronto con la (29,7) ci dà ora

$$\langle l-1\,||\,n\,||\,l\rangle = -\langle l\,||\,n\,||\,l-1\rangle = i\sqrt{l},\quad \langle l\,||\,n\,||\,l\rangle = 0. \quad (29,14)$$

PROBLEMA

Calcolare il valore medio del tensore $n_i n_k - \frac{1}{3}\delta_{ik}$ (essendo **n** il vettore unità nella direzione del raggio vettore di una particella) nello stato in cui il vettore ha un modulo assegnato uguale ad 1, ma la sua direzione non è assegnata (cioè l_z è indeterminato).

Soluzione. Il valore medio cercato è un operatore che può essere espresso solamente in funzione dell'operatore $\hat{l}$. Cerchiamolo nella forma

$$\overline{n_i n_k} - \frac{1}{3}\delta_{ik} = a\left[\hat{l}_i\hat{l}_k + \hat{l}_k\hat{l}_i - \frac{2}{3}\delta_{ik} l\,(l+1)\right];$$

questa è l'espressione piú generale di un tensore simmetrico di rango due con traccia nulla formato con le componenti di $\hat{l}$. Per determinare la costante a, moltiplichiamo per $\hat{l}_i$ il primo membro dell'uguaglianza, e per $\hat{l}_k$ il secondo membro (sommando su i e k). Poiché il vettore **n** è perpendicolare al vettore $\hat{\mathbf{l}} = [\mathbf{r}\,\hat{\mathbf{p}}]$, si ha $n_i\hat{l}_i = 0$. Sostituiamo al prodotto $\hat{l}_i\hat{l}_i\hat{l}_k\hat{l}_k = (\hat{\mathbf{l}}^2)^2$ il suo autovalore $l^2(l+1)^2$, e trasformiamo il prodotto $\hat{l}_i\hat{l}_k\hat{l}_i\hat{l}_k$ mediante le relazioni di commutazione (26,7) nel modo seguente:

$$\hat{l}_i\hat{l}_k\hat{l}_i\hat{l}_k = \hat{l}_i\hat{l}_i\hat{l}_k\hat{l}_k - ie_{ikl}\hat{l}_i\hat{l}_l\hat{l}_k = (\hat{\mathbf{l}}^2)^2 - \frac{i}{2}e_{ikl}\hat{l}_i\,(\hat{l}_l\hat{l}_k - \hat{l}_k\hat{l}_l) =$$

$$= (\hat{\mathbf{l}}^2)^2 + \frac{1}{2}e_{ikl}e_{lkm}\hat{l}_i\hat{l}_m = (\hat{\mathbf{l}}^2)^2 - \hat{\mathbf{l}}^2 = l^2(l+1)^2 - l\,(l+1)$$

(abbiamo tenuto conto del fatto che $e_{ikl}e_{mkl} = 2\delta_{im}$). Dopo un semplice calcolo si ottiene infine

$$a = -\frac{1}{(2l-1)(2l+3)}.$$

§ 30. *Parità di uno stato*

Oltre alla traslazione e alla rotazione del sistema di coordinate (l'invarianza rispetto alle quali esprime, rispettivamente, l'omogeneità e l'isotropia dello spazio), esiste ancora una trasformazione che lascia invariata l'hamiltoniana di un sistema isolato.

---

[1]) Il calcolo è fatto integrando $(l-1)$ volte per parti rispetto a $d\cos\theta$. Quanto alla formula generale per gli integrali di questo genere, vedi la (107,14).

Questa è la cosiddetta trasformazione *d'inversione* spaziale che consiste nel cambiamento simultaneo di segno di tutte le coordinate, cioè nell'inversione della direzione di tutti gli assi coordinati; un sistema di coordinate destrorso si traduce in uno sinistrorso, e viceversa. L'invarianza dell'hamiltoniana rispetto a questa trasformazione esprime la simmetria dello spazio rispetto alle riflessioni speculari[1]). Nella meccanica classica, l'invarianza della funzione di Hamilton rispetto all'inversione non porta a nuove leggi di conservazione. Nella meccanica quantistica, invece, la situazione è profondamente diversa.

Introduciamo l'operatore di inversione $\hat{P}$ la cui azione sulla funzione d'onda $\psi(\mathbf{r})$ consiste nel cambiamento di segno delle coordinate:

$$\hat{P}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}). \tag{30,1}$$

È facile trovare gli autovalori P di questo operatore che sono dati dall'equazione

$$\hat{P}\psi(\mathbf{r}) = P\psi(\mathbf{r}). \tag{30,2}$$

Osserviamo a tale scopo che l'azione ripetuta dell'operatore d'inversione spaziale conduce a un'identità, in quanto gli argomenti della funzione non cambiano affatto. In altri termini, si ha $\hat{P}^2\psi = P^2\psi = \psi$, ossia $P^2 = 1$, da cui

$$P = \pm 1. \tag{30,3}$$

In tal modo, le autofunzioni dell'operatore d'inversione spaziale o non cambiano affatto sotto la sua azione, o cambiano di segno. Nel primo caso la funzione d'onda (e lo stato corrispondente) si dice *pari*, nel secondo caso *dispari*.

L'invarianza dell'hamiltoniana rispetto all'inversione spaziale (ossia la commutatività degli operatori $\hat{H}$ e $\hat{P}$) esprime quindi *la legge di conservazione della parità*: se lo stato di un sistema isolato ha una parità determinata (cioè se esso è pari o dispari), questa parità si conserva nel tempo[2]).

Anche l'operatore del momento angolare è invariante rispetto alla inversione spaziale: essa infatti cambia il segno sia delle coordinate che degli operatori di derivazione rispetto a queste coordinate e, di conseguenza, l'operatore (26,2) resta invariato. In altri termini, l'operatore d'inversione spaziale commuta con l'operatore del momento angolare e ciò significa che il sistema può possedere una determinata

---

[1]) Anche l'hamiltoniana di un sistema di particelle che si trova in un campo a simmetria centrale (dove l'origine delle coordinate deve coincidere con il centro del campo) è invariante rispetto all'inversione spaziale.

[2]) A scanso di equivoci ricordiamo che si tratta della teoria non relativistica. In natura esistono interazioni (che riguardano il campo della teoria relativistica) che violano la conservazione della parità.

parità contemporaneamente con determinati valori del momento L e della sua proiezione M. Inoltre, si può affermare che tutti gli stati, che si differenziano solo per il valore di M, hanno la stessa parità. Questa circostanza è evidente dal fatto che le proprietà di un sistema isolato non dipendono dalla sua orientazione nello spazio, e può essere formalmente provata partendo dalla commutazione $\hat{L}_+\hat{P}-\hat{P}\hat{L}_+=0$ in modo analogo alla deduzione della (29,3) dalla (29,2).

Per gli elementi di matrice delle diverse grandezze fisiche esistono determinate *regole di selezione secondo la parità.*

Consideriamo anzitutto le grandezze scalari. Occorre fare la distinzione tra *veri scalari*, che non cambiano per inversione spaziale, e *pseudoscalari*, grandezze che sotto l'inversione spaziale cambiano di segno (pseudoscalare è il prodotto scalare di un vettore assiale con un vettore polare). L'operatore di un vero scalare f commuta con $\hat{P}$; da qui risulta che se la matrice P è diagonale, sarà diagonale rispetto all'indice di parità anche la matrice f, cioè non nulli saranno soltanto gli elementi di matrice delle transizioni $g \to g$ ed $u \to u$ (gli indici g e u indicano, rispettivamente, gli stati pari e dispari). Per quanto riguarda l'operatore di una grandezza pseudoscalare, si ha $\hat{P}\hat{f} = -\hat{f}\hat{P}$, ossia gli operatori $\hat{P}$ ed $\hat{f}$ sono « anticommutativi ». L'elemento di matrice di questa uguaglianza per la transizione $g \to g$ è

$$P_{gg}f_{gg} = -f_{gg}P_{gg},$$

e poiché $P_{gg} = 1$, si ha $f_{gg} = 0$; si trova quindi che anche $f_{uu} = 0$. In tal modo, la matrice di una grandezza pseudoscalare ha gli elementi non nulli soltanto nelle transizioni in cui cambia la parità. Dunque, le regole di selezione per gli elementi di matrice delle grandezze scalari sono:

$$\begin{array}{ll} \text{veri scalari:} & g \to g,\ u \to u, \\ \text{pseudoscalari:} & g \to u,\ u \to g. \end{array} \qquad (30,4)$$

Queste regole possono essere stabilite in modo diverso, partendo cioè direttamente dalla definizione degli elementi di matrice. Consideriamo, per esempio, l'integrale $f_{ug} = \int \psi_u^* \hat{f} \psi_g \, dq$, dove la funzione ψ_g è pari e la funzione ψ_u dispari. Quando il segno di tutte le coordinate cambia l'espressione integranda cambia di segno se f è un vero scalare; d'altra parte, l'integrale esteso a tutto lo spazio non può dipendere dal cambiamento nelle notazioni delle variabili d'integrazione. Ne risulta che $f_{ug} = -f_{ug}$, cioè $f_{ug} \equiv 0$.

In modo analogo si possono dedurre le regole di selezione delle grandezze vettoriali. È da ricordare che i vettori polari ordinari cambiano di segno per inversione spaziale, mentre i vettori assiali non cambiano in questa trasformazione (per esempio, tale è il vettore momen-

to angolare, ossia il prodotto vettoriale di due vettori polari **p** e **r**). Tenendo conto di questo, troviamo le regole di selezione:

$$\begin{aligned} &\text{vettori polari:} && g \to u,\ u \to g. \\ &\text{vettori assiali:} && g \to g,\ u \to u. \end{aligned} \tag{30,5}$$

Determiniamo la parità dello stato di una particella con momento l. L'inversione ($x \to -x$, $y \to -y$, $z \to -z$) si traduce, per le coordinate sferiche, nella trasformazione

$$r \to r, \quad \theta \to \pi - \theta, \quad \varphi \to \varphi + \pi. \tag{30,6}$$

La dipendenza della funzione d'onda della particella dagli angoli è data dalla funzione sferica Y_{lm} che, a meno di una costante, qui inessenziale, ha la forma $P_l^m(\cos\theta)\, e^{im\varphi}$. Sostituendo φ con $\varphi + \pi$, il fattore $e^{im\varphi}$ viene moltiplicato per $(-1)^m$, e sostituendo θ con $\pi - \theta$, la funzione $P_l^m(\cos\theta)$ diventa $P_l^m(-\cos\theta) = (-1)^{l-m} P_l^m \times$ $\times(\cos\theta)$. Cosí, la funzione tutta intera viene moltiplicata per $(-1)^l$ (che non dipende da m, in accordo con quanto detto sopra); in altri termini, la parità dello stato con momento angolare dato l è

$$P = (-1)^l. \tag{30,7}$$

Si vede che tutti gli stati con l pari sono pari e quelli con l dispari sono dispari.

Una grandezza fisica vettoriale, relativa a una singola particella, può avere elementi di matrice soltanto per le transizioni in cui $l \to l$, $l \pm 1$ (§ 29). Tenendone conto e confrontando la formula (30,7) con quanto detto sopra sul cambiamento della parità negli elementi di matrice dei vettori, possiamo concludere che gli elementi di matrice delle grandezze vettoriali relative a una sola particella sono diversi da zero solamente per le transizioni seguenti:

$$\begin{aligned} &\text{vettori polari:} && l \to l \pm 1, \\ &\text{vettori assiali:} && l \to l. \end{aligned} \tag{30,8}$$

§ 31. *Composizione dei momenti angolari*

Consideriamo un sistema composto di due parti debolmente interagenti. Se si trascura totalmente l'interazione, per ciascuna di esse è valida la legge di conservazione del momento angolare, e il momento totale di tutto il sistema **L** può essere considerato come la somma dei momenti angolari $\mathbf{L}_1$ e $\mathbf{L}_2$ delle sue parti. Nell'approssimazione successiva, tenendo conto della debole interazione, le leggi di conservazione di $\mathbf{L}_1$ e $\mathbf{L}_2$ non sono piú rigorosamente osservate, ma i numeri L_1 e L_2 che determinano i loro quadrati restano « buoni » numeri quantici per la descrizione approssimata dello stato del sistema. Intuitivamente, cioè considerando i momenti angolari

dal punto di vista classico, si può dire che in questa approssimazione $\mathbf{L}_1$ e $\mathbf{L}_2$ ruotano attorno alla direzione di $\mathbf{L}$ restando invariati in modulo.

In relazione allo studio di tali sistemi si pone il problema della *legge di composizione dei momenti angolari*. Quali sono i valori possibili di L, dati i valori di L_1 e L_2? Quanto alla legge di composizione delle proiezioni del momento angolare, essa è evidente: dal fatto che $\hat{L}_z = \hat{L}_{1z} + \hat{L}_{2z}$ segue che anche

$$M = M_1 + M_2. \tag{31,1}$$

Tale semplice relazione non esiste però per gli operatori dei quadrati dei momenti angolari, e per dedurne la « legge di composizione » ragioniamo nel modo seguente.

Prendendo come sistema completo di grandezze fisiche le grandezze $\mathbf{L}_1^2$, $\mathbf{L}_2^2$, L_{1z}, L_{2z}[1]), ogni stato sarà determinato allora dai numeri L_1, L_2, M_1, M_2. Per L_1 e L_2 dati, i numeri M_1, M_2 assumono, rispettivamente, $(2L_1 + 1)$ e $(2L_2 + 1)$ valori, cosicché si hanno in tutto $(2L_1 + 1)(2L_2 + 1)$ stati diversi con gli stessi L_1, L_2. Indichiamo con $\varphi_{L_1L_2M_1M_2}$ le funzioni d'onda degli stati in questa descrizione.

In luogo delle quattro grandezze indicate, si possono prendere come sistema completo le quattro grandezze $\mathbf{L}_1^2$, $\mathbf{L}_2^2$, $\mathbf{L}^2$, L_z. Allora ogni stato sarà caratterizzato dai valori dei numeri L_1, L_2, L, M (indichiamo con $\psi_{L_1L_2LM}$ le corrispondenti funzioni d'onda). Dati L_1 e L_2 si debbono avere, ovviamente, come prima $(2L_1 + 1) \times \times (2L_2 + 1)$ stati diversi, cioè, dati L_1 e L_2, la coppia di numeri L, M può prendere $(2L_1 + 1)(2L_2 + 1)$ coppie di valori. Il ragionamento seguente permette di determinare questi valori.

Sommando i diversi valori possibili di M_1 e M_2, si ottengono i corrispondenti valori di M, come è indicato nella seguente tabella:

M_1	M_2	M
L_1	L_2	$L_1 + L_2$
L_1	$L_2 - 1$	$L_1 + L_2 - 1$
$L_1 - 1$	L_2	
$L_1 - 1$	$L_2 - 1$	$L_1 + L_2 - 2$
L_1	$L_2 - 2$	
$L_1 - 2$	L_2	
. . . . .	. . . . .	. . . . .

[1]) E una serie di altre grandezze che, con le quattro indicate, costituiscono un sistema completo. Queste altre grandezze non intervengono nei ragionamenti successivi, e, per abbreviare le espressioni, non ne parliamo affatto, chiamando convenzionalmente completo il sistema delle quattro grandezze indicate.

Si vede che il valore massimo possibile di M è $M = L_1 + L_2$, e a questo valore corrisponde uno stato φ (coppia di valori di M_1, M_2). Pertanto il valore massimo possibile di M negli stati ψ e, di conseguenza, il valore massimo di L, è $L_1 + L_2$. Esistono inoltre due stati φ con $M = L_1 + L_2 - 1$. Di conseguenza, ci debbono essere ugualmente due stati φ con questo valore di M; uno di essi è lo stato con $L = L_1 + L_2$ (per $M = L - 1$), e l'altro con $L = L_1 + L_2 - 1$ (per $M = L$). Per il valore $M = L_1 + L_2 - 2$ esistono tre diversi stati φ. Ciò significa che oltre ai valori $L = L_1 + L_2$, $L = L_1 + L_2 - 1$ è possibile anche il valore $L = L_1 + L_2 - 2$.

Questo ragionamento si può continuare nello stesso modo finché diminuendo M di 1 aumenta di 1 il numero di stati con il dato valore di M. È facile capire che ciò si verifica finché M non raggiunge il valore $|L_1 - L_2|$. Diminuendo ulteriormente M, il numero di stati cessa di crescere restando uguale a $2L_2 + 1$ (se $L_2 \leqslant L_1$). Ciò significa che $|L_1 - L_2|$ è il valore minimo possibile di L.

Cosí, siamo giunti al risultato che, dati L_1 e L_2, il numero L può prendere i valori

$$L = L_1 + L_2,\ L_1 + L_2 - 1,\ \ldots,\ |L_1 - L_2|, \qquad (31,2)$$

cioè in totale $2L_2 + 1$ valori diversi (supponendo che $L_2 \leqslant L_1$). È facile provare che si ottengono infatti $(2L_1 + 1)(2L_2 + 1)$ valori diversi per la coppia di numeri M, L. È importante notare intanto che a ciascuno dei valori possibili di L (31,2) corrisponde (a prescindere dai $2L + 1$ diversi valori di M per un dato L) un solo stato.

Questo risultato può essere illustrato mediante il cosiddetto *modello vettoriale*. Se introduciamo due vettori $\mathbf{L}_1$ e $\mathbf{L}_2$ con moduli L_1 e L_2, i valori di L saranno rappresentati come moduli interi dei vettori $\mathbf{L}$, ottenuti componendo vettorialmente $\mathbf{L}_1$ e $\mathbf{L}_2$; il valore massimo $(L_1 + L_2)$ di L si ottiene allorché $\mathbf{L}_1$ e $\mathbf{L}_2$ sono paralleli, e il valore minimo $(|L_1 - L_2|)$ allorché essi sono antiparalleli.

Negli stati in cui i momenti L_1, L_2 e il momento totale L hanno valori determinati, hanno valori determinati anche i prodotti scalari $\mathbf{L}_1\mathbf{L}_2$, $\mathbf{L}\mathbf{L}_1$, $\mathbf{L}\mathbf{L}_2$. È facile trovare questi valori. Per calcolare $\mathbf{L}_1\mathbf{L}_2$, scriviamo $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{L}}_1 + \hat{\mathbf{L}}_2$, oppure, dopo aver elevato al quadrato e ordinato i termini,

$$2\hat{\mathbf{L}}_1\hat{\mathbf{L}}_2 = \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{L}}_1^2 - \hat{\mathbf{L}}_2^2.$$

Sostituendo gli operatori nel secondo membro dell'uguaglianza con i loro autovalori, otteniamo l'autovalore dell'operatore nel primo membro dell'uguaglianza

$$\mathbf{L}_1\mathbf{L}_2 = \frac{1}{2}\{L(L+1) - L_1(L_1+1) - L_2(L_2+1)\}. \qquad (31,3)$$

In modo analogo si trova

$$\mathbf{L}\mathbf{L}_1 = \frac{1}{2}\{L(L+1) + L_1(L_1+1) - L_2(L_2+1)\}. \qquad (31,4)$$

Deduciamo ora *la regola di composizione delle parità*. La funzione d'onda Ψ di un sistema costituito da due parti indipendenti rappresenta il prodotto delle funzioni d'onda Ψ_1 e Ψ_2 di queste parti. Pertanto è chiaro che se queste ultime hanno la stessa parità (cioè entrambe cambiano o non cambiano di segno quando tutte le coordinate cambiano di segno), la funzione d'onda dell'intero sistema è pari. Viceversa, se Ψ_1 e Ψ_2 sono di parità differente, la funzione Ψ è dispari. Queste affermazioni possono essere espresse dall'uguaglianza

$$P = P_1 P_2, \qquad (31,5)$$

dove P è la parità dell'intero sistema, e P_1, P_2 sono le parità delle sue parti. Questa regola, beninteso, si generalizza immediatamente al caso di un sistema costituito da un numero arbitrario di parti non interagenti.

In particolare, se si tratta di un sistema di particelle che si trovano in un campo a simmetria centrale (l'interazione tra le particelle essendo supposta debole), la parità complessiva dello stato del sistema è

$$P = (-1)^{l_1 + l_2 + \cdots} \qquad (31,6)$$

(cfr. la (30,7)). Sottolineiamo che si ha qui nell'esponente una somma algebrica dei momenti angolari delle particelle che è, in generale, differente dalla loro « somma vettoriale », cioè dal momento angolare L del sistema.

Se un sistema isolato si disintegra in due (sotto l'azione delle forze interne), il suo momento angolare totale e la parità si debbono conservare. Questa circostanza può rendere impossibile la disintegrazione del sistema, anche se essa è possibile energeticamente.

Consideriamo, per esempio, un atomo in uno stato pari con momento $L = 0$; dal punto di vista energetico esso potrebbe disintegrarsi in un elettrone libero e uno ione in uno stato dispari con lo stesso momento $L = 0$. È facile vedere che tale disintegrazione è di fatto impossibile (si dice che essa *è proibita*). Infatti, per la legge di conservazione del momento angolare l'elettrone libero dovrebbe avere anche un momento angolare nullo e, di conseguenza, trovarsi in uno stato pari ($P = (-1)^0 = +1$), ma in questo caso lo stato del sistema ione + elettrone libero sarebbe dispari, mentre lo stato iniziale dell'atomo era pari.

Capitolo V

MOTO IN UN CAMPO A SIMMETRIA CENTRALE

§ 32. *Moto in un campo a simmetria centrale*

Il problema del moto di due particelle interagenti nella meccanica quantistica può essere ridotto al problema di una sola particella, in modo analogo a come può essere fatto nella meccanica classica. L'hamiltoniano di due particelle (con masse m_1 ed m_2) che interagiscono secondo la legge $U(r)$ (dove r è la distanza tra le particelle) ha la forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 + U(r), \tag{32,1}$$

dove Δ_1, Δ_2 sono gli operatori di Laplace relativi alle coordinate delle particelle. Introduciamo in luogo dei raggi vettori delle particelle $\mathbf{r}_1$ ed $\mathbf{r}_2$ le nuove variabili $\mathbf{R}$ ed $\mathbf{r}$:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \quad \mathbf{R} = \frac{m\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}; \tag{32,2}$$

$\mathbf{r}$ è il vettore della distanza mutua, $\mathbf{R}$ il raggio vettore del centro di massa delle particelle. Dopo un semplice calcolo si ottiene:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)}\Delta_R - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(r) \tag{32,3}$$

(Δ_R e Δ sono gli operatori di Laplace relativi alle componenti dei vettori $\mathbf{R}$ ed $\mathbf{r}$, rispettivamente; $m_1 + m_2$ è la massa totale del sistema; $m = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$ la massa ridotta). L'hamiltoniano si scompone quindi nella somma di due parti indipendenti. Partendo da questo fatto, si può cercare $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ in forma di prodotto $\varphi(\mathbf{R})\,\psi(\mathbf{r})$, dove la funzione $\varphi(\mathbf{R})$ descrive il moto del centro di massa (come moto libero di una particella di massa $m_1 + m_2$), e $\psi(\mathbf{r})$ descrive il moto relativo delle particelle (come moto di una particella di massa m in un campo a simmetria centrale $U = U(r)$).

L'equazione di Schrödinger del moto di una particella in un campo a simmetria centrale ha la forma

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}[E - U(r)]\,\psi = 0. \tag{32,4}$$

Utilizzando la nota espressione dell'operatore di Laplace in coordinate sferiche, scriviamo questa equazione nella forma

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right]+$$
$$+\frac{2m}{\hbar^2}[E-U(r)]\,\psi=0. \qquad (32,5)$$

Introducendo in quest'ultima formula l'operatore (26,16) del quadrato del momento angolare, otteniamo[1])

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left[-\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{\hat{\mathbf{l}}^2}{r^2}\psi\right]+U(r)\psi=E\psi. \qquad (32,6)$$

Nel moto in un campo a simmetria centrale il momento angolare si conserva. Consideriamo gli stati stazionari con valori determinati del momento angolare l e della sua proiezione m. Assegnando i valori di l e m, si determina la dipendenza angolare delle funzioni d'onda. Conformemente a ciò, cerchiamo la soluzione dell'equazione (32,6) nella forma

$$\psi=R(r)\,Y_{lm}(\theta,\varphi), \qquad (32,7)$$

dove $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ sono le funzioni sferiche. Poiché $\hat{\mathbf{l}}^2Y_{lm}=l(l+1)\,Y_{lm}$, per la « funzione radiale » $R(r)$ si ottiene allora l'equazione

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}R+\frac{2m}{\hbar^2}[E-U(r)]\,R=0. \qquad (32,8)$$

Questa equazione non contiene affatto il valore $l_z=m$, cosa che corrisponde al fatto ormai noto che i livelli sono $(2l+1)$ volte degeneri rispetto alle direzioni del momento angolare.

Studiamo ora la parte radiale della funzione d'onda. Con la sostituzione

$$R(r)=\frac{\chi(r)}{r} \qquad (32,9)$$

---

[1]) Se si introduce l'operatore della componente radiale della quantità di moto p_r nella forma

$$\hat{p}_r\psi=-i\hbar\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\psi)=-i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\right)\psi,$$

l'hamiltoniano si scrive allora nella forma

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\left(\hat{p}_r^2+\frac{\hbar^2\hat{\mathbf{l}}^2}{r^2}\right)+U(r),$$

che coincide con la forma della funzione di Hamilton classica in coordinate sferiche.

l'equazione (32,8) si riduce alla forma

$$\frac{d^2\chi}{dr^2}+\left[\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi=0. \qquad (32,10)$$

Se l'energia potenziale $U(r)$ è ovunque finita, finita deve essere allora in tutto lo spazio, compresa l'origine delle coordinate, anche la funzione d'onda ψ e, di conseguenza, la sua parte radiale $R(r)$. Ne segue che $\chi(r)$ deve annullarsi per $r=0$:

$$\chi(0)=0. \qquad (32,11)$$

Questa condizione in realtà vale (vedi § 35) anche per un campo che per $r\to 0$ diventa infinito.

L'equazione (32,10) coincide formalmente con l'equazione di Schrödinger del moto unidimensionale in un campo con energia potenziale

$$U_l(r)=U(r)+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}, \qquad (32,12)$$

uguale alla somma dell'energia $U(r)$ e del termine

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}=\frac{\hbar^2 l^2}{2mr^2},$$

che si può chiamare energia centrifuga. Il problema del moto in un campo a simmetria centrale si riduce quindi al problema del moto unidimensionale in una regione semi-limitata (condizione al contorno per $r=0$). « Carattere unidimensionale » ha anche la condizione di normalizzazione della funzione χ che è definita dall'integrale

$$\int_0^\infty |R|^2 r^2\,dr=\int_0^\infty |\chi|^2\,dr.$$

Nel moto unidimensionale in una regione semi-limitata i livelli energetici non sono degeneri (§ 21). Si può allora affermare che l'assegnazione del valore dell'energia determina completamente la soluzione dell'equazione (32,10), cioè la parte radiale della funzione d'onda. Tenendo anche conto che la parte angolare della funzione d'onda è data completamente dai valori di l ed m, concludiamo che nel moto in un campo a simmetria centrale la funzione d'onda è definita completamente dai valori di E, l, m. In altri termini, l'energia, il quadrato del momento angolare e la sua proiezione costituiscono insieme un sistema completo di grandezze fisiche per tale moto.

La riduzione del problema del moto in un campo a simmetria centrale a un moto unidimensionale permette di applicare il teorema dell'oscillazione (vedi § 21). Disponiamo gli autovalori dell'energia

(dello spettro discreto) per un dato l in ordine crescente, e numeriamoli con i numeri n_r, assegnando al livello piú basso il numero $n_r = 0$. In questo caso, n_r determina il numero di nodi della parte radiale della funzione d'onda per valori finiti di r (il punto $r = 0$ escluso). Il numero n_r è detto *numero quantico radiale*. Nel moto in un campo a simmetria centrale il numero l è chiamato talvolta *numero quantico azimutale*, e il numero m *numero quantico magnetico*.

Per indicare gli stati con differenti valori del momento l di una particella, la notazione universalmente adottata è la seguente; gli stati sono indicati con lettere latine con la corrispondenza seguente:

$$\begin{array}{c} l = 0\ 1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6\ 7\ \ldots \\ s\ p\ d\ f\ g\ h\ i\ k\ \ldots \end{array} \tag{32,13}$$

Lo stato fondamentale per il moto di una particella in un campo a simmetria centrale è sempre lo stato s; infatti, per $l \neq 0$, la parte angolare della funzione d'onda ha in ogni caso dei nodi, mentre la funzione d'onda dello stato fondamentale non ne deve avere nessuno. Si può affermare anche che l'autovalore dell'energia minimo, per un dato l, cresce al crescere di l. Ciò risulta già dal fatto che la presenza del momento angolare è dovuta all'aggiunta all'hamiltoniano del termine essenzialmente positivo $\hbar^2 l\,(l+1)/2mr^2$, che cresce al crescere di l.

Determiniamo la forma della funzione radiale nell'intorno dell'origine delle coordinate. Partiremo dall'ipotesi che

$$\lim_{r \to 0} (U(r)\, r^2 = 0. \tag{32,14}$$

Cerchiamo $R(r)$ sotto forma di una serie di potenze in r, conservando per piccoli valori di r soltanto il primo termine dello sviluppo; in altri termini, cerchiamo $R(r)$ nella forma $R = \text{costante} \cdot r^s$. Sostituendo quest'ultima espressione nell'equazione

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dR}{dr}\right) - l\,(l+1)\,R = 0,$$

ricavata dall'equazione (32,8) moltiplicando per r^2 e prendendo il limite per $r \to 0$, si ottiene

$$s\,(s+1) = l\,(l+1).$$

da cui

$$s = l \text{ oppure } s = -(l+1).$$

La soluzione in cui $s = -(l+1)$ non soddisfa le condizioni richieste; essa diventa infinita per $r = 0$ (ricordiamo che $l \geqslant 0$). Cosí, resta la soluzione con $s = l$, cioè nell'intorno dell'origine delle coor-

dinate le funzioni d'onda degli stati con un dato l sono proporzionali a r^l:

$$R_l \approx \text{costante} \cdot r^l. \tag{32,15}$$

La probabilità che una particella si trovi alla distanza dal centro compresa tra r ed $r + dr$ è data dalla grandezza $r^2 \mid R \mid^2$, e di conseguenza, è proporzionale a $r^{2(l+1)}$. Si vede che essa si annulla nell'origine delle coordinate tanto piú rapidamente quanto piú grande è il valore di l.

§ 33. *Onde sferiche*

L'onda piana

$$\psi_{\mathbf{p}} = \text{costante} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{pr}}$$

descrive uno stato stazionario in cui la particella libera è dotata di una quantità di moto determinata $\mathbf{p}$ (e di energia $E = p^2/2m$). Consideriamo ora stati stazionari di una particella libera in cui essa ha, oltre all'energia, modulo e proiezioni determinate del momento angolare. È comodo introdurre in luogo dell'energia il vettore d'onda

$$k = \frac{p}{\hbar} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \tag{33,1}$$

La funzione d'onda dello stato con momento angolare l e proiezione del momento angolare m ha la forma

$$\psi_{klm} = R_{kl}(r)\, Y_{lm}(\theta, \varphi), \tag{33,2}$$

dove la funzione radiale è data dall'equazione

$$R''_{kl} + \frac{2}{r} R_{kl} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] R_{kl} = 0. \tag{33,3}$$

Questa è l'equazione (32,8) senza $U(r)$. Le funzioni d'onda ψ_{klm}, relative allo spettro continuo (in k), soddisfano le condizioni di normalizzazione e di ortogonalità:

$$\int \psi^*_{k'l'm'} \psi_{klm}\, dV = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta\left(\frac{k'-k}{2\pi}\right).$$

L'ortogonalità per l, l' e m, m' diversi è assicurata dalle funzioni angolari. Quanto alle funzioni radiali, esse debbono essere normalizzate con la condizione

$$\int_0^\infty r^2 R_{k'l} R_{kl}\, dr = \delta\left(\frac{k'-k}{2\pi}\right) = 2\pi\delta(k'-k). \tag{33,4}$$

Normalizzando le funzioni d'onda non sulla « scala di $k/2\pi$ », bensí sulla « scala dell'energia », cioè con la condizione

$$\int_0^\infty r^2 R_{E'l} R_{El}\, dr = \delta\,(E' - E),$$

si ha allora, secondo la formula generale (5,14),

$$R_{El} = R_{kl}\left(\frac{1}{2\pi}\frac{dk}{dE}\right)^{1/2} = \frac{1}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{2\pi k}}\, R_{kl}. \tag{33,5}$$

Per $l = 0$, si può scrivere l'equazione (33,3) come segue

$$\frac{d^2}{dr^2}(rR_{k0}) + k^2 r R_{k0} = 0;$$

la sua soluzione, finita per $r = 0$ e normalizzata con la condizione (33,4) (cfr. (21,9)), è

$$R_{k0} = 2\frac{\operatorname{sen} kr}{r}. \tag{33,6}$$

Per risolvere l'equazione (33,3) con $l \neq 0$, facciamo la sostituzione

$$R_{kl} = r^l \chi_{kl}. \tag{33,7}$$

Per χ_{kl} si avrà l'equazione

$$\chi''_{kl} + \frac{2(l+1)}{r}\chi'_{kl} + k^2\chi_{kl} = 0.$$

Derivando questa equazione rispetto ad r, si ottiene

$$\chi'''_{kl} + \frac{2(l+1)}{r}\chi''_{kl} + \left[k^2 - \frac{2(l+1)}{r^2}\right]\chi'_{kl} = 0.$$

Con la sostituzione $\chi'_{kl} = r\chi_{k,\,l+1}$ essa si riduce alla forma

$$\chi''_{k,\,l+1} + \frac{2(l+2)}{r}\chi'_{k,\,l+1} + k^2\chi_{k,\,l+1} = 0,$$

che coincide effettivamente con quella cui deve soddisfare la funzione $\chi_{k,\,l+1}$. Pertanto le funzioni χ_{kl} sono legate in successione dalla relazione

$$\chi_{k,\,l+1} = \frac{1}{r}\chi'_{kl}, \tag{33,8}$$

e si ha quindi

$$\chi_{kl} = \left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\right)^l \chi_{k0},$$

dove $\chi_{k0} = R_{k0}$ è data dalla formula (33,6) (questa espressione può essere ancora moltiplicata, naturalmente, per una costante arbitraria).

In tal modo, troviamo infine la seguente espressione per le funzioni radiali del moto libero di una particella:

$$R_{kl} = (-1)^l \cdot 2 \frac{r^l}{k^l} \left(\frac{d}{r\,dr} \right)^l \frac{\operatorname{sen} kr}{r} \tag{33,9}$$

(il fattore k^{-l} è stato introdotto per la normalizzazione (vedi piú avanti), e il fattore $(-1)^l$ per ragioni di comodità). Le funzioni (33,9) possono essere espresse mediante le funzioni di Bessel di ordine semintero:

$$R_{kl} = \sqrt{\frac{2\pi k}{r}}\, J_{l+1/2}(kr) = 2k j_l(kr); \tag{33,10}$$

le funzioni

$$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}}\, J_{l+1/2}(x) \tag{33,11}$$

introdotte a tale scopo sono dette funzioni di Bessel sferiche [1]).

Per ottenere le espressioni asintotiche della funzione radiale (33,9) a grandi distanze, osserviamo che il termine che per $r \to \infty$ decresce meno rapidamente si ottiene derivando l volte il seno. Poiché ogni derivazione, $-d/dr$, del seno aggiunge il termine $-\pi/2$ nel suo argomento, si ottiene allora la seguente espressione asintotica:

$$R_{kl} \approx \frac{2}{r} \operatorname{sen} \left(kr - \frac{\pi l}{2} \right). \tag{33,12}$$

Le funzioni R_{kl} si possono normalizzare usando le loro espressioni asintotiche, come è stato mostrato nel § 21. Confrontando la formula asintotica (33,12) con la funzione normalizzata R_{k0} (33,6), vediamo che la funzione R_{kl} con il coefficiente preso dalla (33,9) è effettivamente normalizzata nel modo dovuto.

Nell'intorno dell'origine delle coordinate (piccoli r), sviluppando sen kr in serie e conservando soltanto il termine con la potenza di r piú bassa abbiamo [2]):

$$\left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l \frac{\operatorname{sen} kr}{r} \approx \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l (-1)^l \frac{(kr)^{2l+1}}{r\,(2l+1)!} = \frac{(-1)^l k^{2l+1}}{(2l+1)!!}.$$

---

[1]) Alcune tra le prime funzioni j_l:

$$j_0 = \frac{\operatorname{sen} x}{x}, \qquad j_1 = \frac{\operatorname{sen} x}{x^2} - \frac{\cos x}{x},$$

$$j_2 = \left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x} \right) \operatorname{sen} x - \frac{3 \cos x}{x^2}.$$

Nella letteratura esiste anche una definizione delle funzioni j_l che si distingue dalla (33,11) per il fattore x.

[2]) Con il segno!! si vuole indicare il prodotto di tutti i numeri della stessa parità fino a quello considerato.

In tal modo, nell'intorno dell'origine delle coordinate le funzioni R_{kl} hanno la forma

$$R_{kl} \approx \frac{2k^{l+1}}{(2l+1)!!} r^l \tag{33,13}$$

che è in accordo con il risultato generale (32,15).

In certi problemi (nella teoria della diffusione) occorre considerare le funzioni d'onda che non soddisfano le condizioni di limitatezza ordinarie e descrivono un flusso di particelle uscenti dal centro o, viceversa, cadenti nel centro. La funzione d'onda descrivente un tale flusso di particelle con momento $l = 0$ si ottiene prendendo in luogo dell'onda sferica stazionaria (33,6) la soluzione nella forma di un'onda sferica divergente (R^+_{k0}) o convergente (R^-_{k0}):

$$R^{\pm}_{k0} = \frac{A}{r} e^{\pm ikr}. \tag{33,14}$$

Nel caso generale in cui il momente l è diverso da zero la soluzione dell'equazione (33,3) si ottiene nella forma

$$R^{\pm}_{kl} = (-1)^l A \frac{r^l}{k^l} \left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\right)^l \frac{e^{\pm ikr}}{r}. \tag{33,15}$$

Queste funzioni possono essere espresse mediante le funzioni di Hankel

$$R^{\pm}_{kl} = \pm iA \sqrt{\frac{k\pi}{2r}} H^{(1,2)}_{l+1/2}(kr) \tag{33,16}$$

(di prima e di seconda specie rispettivamente, per il segno $+$ e per il segno $-$). L'espressione asintotica della funzione (33,15) è

$$R^{\pm}_{kl} \approx \frac{A}{r} \exp\left[\pm i\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right)\right]. \tag{33,17}$$

Nell'intorno dell'origine delle coordinate questa espressione diventa

$$R^{\pm}_{kl} \approx A \frac{(2l-1)!!}{k^l} r^{-l-1}. \tag{33,18}$$

Normalizziamo queste funzioni in modo tale che esse corrispondano all'emissione (o all'assorbimento) di una particella nell'unità di tempo. Osserviamo a tale scopo che a grandi distanze un'onda sferica può essere assimilata, localmente, a un'onda piana, e la densità di corrente in essa è uguale a $j = v\psi\psi^*$, essendo $v = k\hbar/m$ la velocità delle particelle. La normalizzazione è data dalla condizione $\oint j\,df = 1$, dove l'integrale è esteso a una superficie sferica di raggio r sufficientemente grande; in altri termini, $\int jr^2 do = 1$, dove

do è l'elemento d'angolo solido. Conservando la normalizzazione precedente delle funzioni angolari, dobbiamo quindi porre nella funzione radiale il coefficiente A uguale a

$$A = \frac{1}{\sqrt{v}} = \sqrt{\frac{m}{k\hbar}}. \tag{33,19}$$

Un'espressione asintotica analoga alla (33,12) si ha non soltanto per la parte radiale della funzione d'onda del moto libero, ma anche per il moto (con energia positiva) in qualsiasi campo che si annulli abbastanza rapidamente con la distanza[1]). A distanze molto grandi si può trascurare nella equazione di Schrödinger sia il campo che l'energia centrifuga, e resta l'equazione approssimata

$$\frac{1}{r}\frac{d^2(rR_{kl})}{dr^2} + k^2 R_{kl} = 0.$$

La soluzione generale di questa equazione è

$$R_{kl} \approx 2\,\frac{\operatorname{sen}\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right)}{r}, \tag{33,20}$$

dove δ_l è una costante (*sfasamento*) e il fattore comune è stato scelto conformemente alla normalizzazione della funzione d'onda « sulla scala $k/2\pi$ »[2]). La fase costante δ_l è data dalla condizione al contorno (si chiede che R_{kl} sia limitata quando $r \to 0$) per la quale l'equazione di Schrödinger esatta deve essere risolta, e non può essere calcolata in forma generale. Le fasi δ_l sono, naturalmente, funzioni sia di l che di k e rappresentano una caratteristica essenziale delle autofunzioni dello spettro continuo.

PROBLEMI

1. Determinare i livelli energetici per il moto di una particella col momento angolare $l = 0$ in una buca di potenziale a simmetria sferica: $U(r) = -U_0$ per $U(r) = 0$ per $< a$, per $r > a$.

Soluzione. Per $l = 0$ le funzioni d'onda dipendono solamente da r. All'interno della buca l'equazione di Schrödinger ha la forma

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r\psi) + k^2\psi = 0, \qquad k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m\,(U_0 - |E|)}\,.$$

---

[1]) Come verrà mostrato nel § 124, il campo deve decrescere piú rapidamente di $1/r$.

[2]) Il termine $-l\pi/2$ nell'argomento del seno è stato aggiunto perché si abbia, in assenza di campo, $\delta_l = 0$. Poiché il segno della funzione d'onda non ha importanza, le fasi δ_l sono determinate a meno di $n\pi$ (e non di $2\pi n$); pertanto i loro valori possono essere sempre ridotti all'intervallo tra 0 e π.

La soluzione finita per $r = 0$ è

$$\psi = A \frac{\operatorname{sen} kr}{r}.$$

Per $r > a$ si ha l'equazione

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r\psi) - \varkappa^2\psi = 0, \qquad \varkappa = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m\,|E_1|}.$$

La soluzione che si annulla all'infinito è

$$\psi = A' \frac{e^{-\varkappa r}}{r}.$$

La condizione di continuità della derivata logaritmica di $r\psi$ per $r = a$ dà

$$k \operatorname{ctg} ka = -\varkappa = -\sqrt{\frac{2mU_0}{\hbar^2} - k^2}, \tag{1}$$

ovvero

$$\operatorname{sen} ka = \pm\sqrt{\frac{\hbar^2}{2ma^2U_0}}\, ka. \tag{2}$$

Questa equazione determina implicitamente i livelli energetici cercati (occorre prendere le radici dell'equazione per le quali $\operatorname{ctg} ka < 0$, come risulta dalla (1)). Il primo di questi livelli è anche il piú basso di tutti i livelli energetici, cioè esso corrisponde allo stato fondamentale della particella.

Quando la buca di potenziale U_0 è troppo poco profonda, il non si hanno livelli energetici negativi, e la particella non può essere « trattenuta » dalla buca. Ciò si vede facilmente dall'equazione (2) mediante la seguente rappresentazione grafica. Le radici di un'equazione della forma $\pm\operatorname{sen} x = \alpha x$ sono

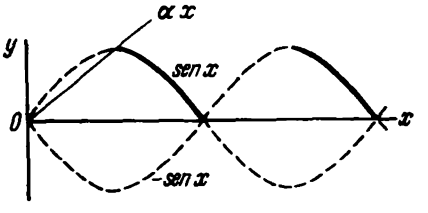


Fig. 9

rappresentate dai punti d'intersezione della retta $y = \alpha x$ con le curve $y = \pm\operatorname{sen} x$, e occorre considerare soltanto quei punti d'intersezione in cui $\operatorname{ctg} x < 0$; le corrispondenti porzioni delle curve $y = \pm\operatorname{sen} x$ sono rappresentate nella fig. 9 dalla linea continua. Si vede che per α troppo grandi (U_0 piccoli) tali punti d'intersezione non esistono. Il primo punto di questo genere appare allorché la retta $y = \alpha x$ si trova nella posizione $O\alpha$, cioè per $\alpha = 2/\pi$ e quando $x = \pi/2$. Ponendo $\alpha = \hbar/\sqrt{2ma^2U_0}$, $x = ka$, si trova la minima profondità della buca per la quale appare il primo livello negativo,

$$U_{0\,\min} = \frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2}. \tag{3}$$

Questa grandezza è tanto piú grande quanto piú piccolo è il raggio della buca a. La posizione del primo livello E_1 all'istante della sua comparsa è determinata da $ka = \pi/2$ ed è uguale a $E_1 = 0$, come era naturale aspettarsi. Con l'aumentare della profondità della buca anche il livello fondamentale E_1 si abbassa. Quando la differenza $\Delta = U_0/U_{0\,\min} - 1$ è piccola questo abbassamento avviene secondo la legge

$$-E_1 = \frac{\pi^2}{16} U_{0\,\min}\Delta^2. \tag{4}$$

2. Determinare l'ordine secondo cui compaiono i livelli energetici con diversi valori del momento l in una buca di potenziale sferica molto profonda ($U_0 \gg \hbar^2/ma^2$) (*W. Elsasser*, 1933).

Soluzione. La condizione sulla parete della buca richiede che per $U_0 \to \infty$ ψ si annulli (vedi § 22). Scrivendo la funzione d'onda radiale all'interno della buca nella forma (33,10), otteniamo l'equazione

$$J_{l+1/2}(ka) = 0,$$

le cui radici determinano la posizione dei livelli dal fondo della buca ($U_0 - |E| = \hbar^2k^2/2m$) per i diversi valori di l. L'ordine della loro disposizione, partendo dallo stato fondamentale, è il seguente:

$$1s,\ 1p,\ 1d,\ 2s,\ 1f,\ 2p,\ 1g,\ 2d,\ 1h,\ 3s,\ 2f,\ \ldots$$

La cifra che precede ogni lettera numera, in ordine crescente, la serie dei livelli energetici con lo stesso l[1]).

3. Determinare l'ordine secondo cui compaiono i livelli con i diversi l man mano che aumenta la profondità della buca U_0.

Soluzione. All'istante della sua prima comparsa un nuovo livello ha l'energia $E = 0$. La funzione d'onda corrispondente fuori della buca, annullantesi per $r \to \infty$, è $R_l =$ costante $\cdot\, r^{-(l+1)}$ (soluzione dell'equazione (33,3) con $k = 0$). La continuità di R_l ed R_l' sulle pareti della buca comporta, in particolare, la continuità della derivata $(r^{l+1}R_l)'$, da cui si ottiene, nel nostro caso, la seguente condizione per la funzione d'onda all'interno della buca:

$$(r^{l+1}R_l)' = 0 \quad \text{se} \quad r = a.$$

Essa equivale[2]) alla condizione di annullamento della funzione R_{l-1} e, tenendo conto della (33,10), otteniamo l'equazione

$$J_{l-1/2}\left(\frac{a}{\hbar}\sqrt{2mU_0}\right) = 0;$$

quando $l = 0$, la funzione $J_{l-1/2}$ va sostituita con un coseno. Da qui si ottiene la seguente successione per la comparsa dei nuovi livelli coll'aumentare di U_0:

$$1s,\ 1p,\ 1d,\ 2s,\ 1f,\ 2p,\ 1g,\ 2d,\ 3s,\ 1h,\ 2f,\ \ldots$$

---

[1]) Tale notazione è adottata per i livelli delle particelle del nucleo (vedi § 118).

[2]) Conformemente alle (33,7-8) si ha $(r^{-l}R_l)' \sim r^{-l}R_{l+1}$. Poiché l'equazione (33,3) non cambia sostituendo l con $-l-1$, si ha ugualmente

$$(r^{l+1}R_{-l-1})' \sim r^{l+1}R_{-l}.$$

Infine, poiché le funzioni R_{-l} ed R_{l-1} soddisfano la stessa equazione, si ottiene in definitiva

$$(r^{l+1}R_l)' \sim r^{l+1}R_{l-1}$$

che è la relazione usata nel testo.

Si osservi che le differenze nell'ordine della disposizione dei livelli in una buca profonda appaiono solamente per livelli relativamente alti.

4. Determinare i livelli energetici di un oscillatore armonico a simmetria sferica (particella nel campo $U = 1/2m\omega^2 r^2$), l'ordine della loro degenerazione e i valori possibili del momento orbitale negli stati stazionari corrispondenti.

Soluzione. L'equazione di Schródinger di una particella nel campo $U = 1/2m\omega^2 (x^2 + y^2 + z^2)$ ammette la separazione delle variabili, che conduce a tre equazioni del tipo dell'oscillatore lineare. Per i livelli energetici pertanto si ha

$$E = \hbar\omega \left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2}\right) \equiv \hbar\omega \left(n + \frac{3}{2}\right).$$

L'ordine di degenerazione dell'n-esimo livello è uguale al numero di modi con cui n può essere rappresentato come somma di tre numeri interi positivi (zero compreso)[1]; questo numero è

$$\frac{(n+1)(n+2)}{2}.$$

Le funzioni d'onda degli stati stazionari sono

$$\psi_{n_1 n_2 n_3} = \text{costante} \cdot \exp(-\alpha^2 r^2/2)\, H_{n_1}(\alpha x)\, H_{n_2}(\alpha y)\, H_{n_3}(\alpha z), \tag{1}$$

dove $\alpha = \sqrt{m\omega/\hbar}$ (m è la massa della particella). Cambiando il segno della coordinata, il polinomio H_n si moltiplica per $(-1)^n$. Di conseguenza, la parità della funzione (1) è $(-1)^{n_1+n_2+n_3} = (-1)^n$. Formando le combinazioni lineari di queste funzioni, essendo data la somma $n_1 + n_2 + n_3 = n$, si possono formare le funzioni

$$\psi_{nlm} = \text{costante} \cdot r^l \exp(-\alpha^2 r^2/2)\, Y_{lm}(\theta, \varphi)\, F\left(-\frac{n-e}{2},\ l + \frac{3}{2};\ d^2 r^2\right), \tag{2}$$

dove $|m| = 0, 1, \ldots, l$. e l assume i valori $0, 2, \ldots, n$ per n pari e $1, 3, \ldots, n$ per n dispari; quest'ultimo fatto risulta evidente dal confronto tra la parità $(-1)^n$ delle funzioni (1) e la parità $(-1)^l$ delle funzioni (2) che debbono essere uguali. Questo determina i valori possibili del momento orbitale corrispondenti ai livelli energetici considerati.

Di conseguenza, la successione dei livelli dell'oscillatore armonico sferico (nelle stesse notazioni che nei problemi 2, 3) è la seguente:

$$(1s),\ (1p),\ (1d,\ 2s),\ (1f,\ 2p),\ (1g,\ 2d,\ 3s),\ \ldots,$$

gli stati reciprocamente degeneri sono raggruppati tra parentesi[2]).

§ 34. *Sviluppo di un'onda piana*

Consideriamo una particella libera che si muove con quantità di moto determinata $p = k\hbar$ nella direzione positiva dell'asse z. La funzione d'onda di tale particella ha la forma

$$\psi = \text{costante} \cdot e^{ikz}.$$

---

[1]) In altri termini, è il numero di modi che permette di distribuire n sferette uguali in tre urne.

[2]) Richiamiamo l'attenzione sulla degenerazione reciproca dei livelli con momenti angolari l diversi: vedi in proposito la nota alla pag. 160.

Sviluppiamo questa funzione in serie di funzioni d'onda ψ_{klm} del moto libero con momenti angolari determinati. Poiché l'energia nello stato considerato ha un valore determinato, $E = k^2\hbar^2/2m$, è chiaro che nello sviluppo cercato entreranno solamente le funzioni con uno stesso k. Inoltre, poiché la funzione e^{ikz} gode di simmetria assiale attorno all'asse z, nel suo sviluppo possono entrare soltanto le funzioni non dipendenti dall'angolo φ, cioè le funzioni con $m = 0$. In tal modo, si deve avere:

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} a_l \psi_{kl0} = \sum_{l=0}^{\infty} a_l R_{kl} Y_{l0},$$

dove le a_l sono costanti. Sostituendo le espressioni (28,8) e (33,9) per le funzioni Y_{l0} ed R_{kl}, otteniamo

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} C_l P_l(\cos\theta) \left(\frac{r}{k}\right)^l \left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\right)^l \frac{\operatorname{sen} kr}{kr} \quad (z = r\cos\theta),$$

dove C_l sono altre costanti. È facile determinare queste costanti confrontando i coefficienti di $(r\cos\theta)^n$ negli sviluppi di entrambi i membri dell'uguaglianza in potenze di r. Nel secondo membro dell'uguaglianza soltanto l'n-esimo termine contiene un'espressione di questo genere; per $l > n$ lo sviluppo della funzione radiale comincia con potenze di r piú elevate e per $n > l$ il polinomio $P_l(\cos\theta)$ contiene potenze minori di $\cos\theta$. Il termine con $\cos^l\theta$ nel polinomio $P_l(\cos\theta)$ ha come coefficiente $(2l)!/2^l(l!)^2$ (vedi la formula (c, 1)). Utilizzando inoltre la formula (33,13), troviamo il termine dello sviluppo del secondo membro dell'uguaglianza che andavamo cercando:

$$(-1)^l C_l \frac{(2l)!\,(kr\cos\theta)^l}{2^l (l!)^2\, 1\cdot 3 \ldots (2l+1)}.$$

Il termine corrispondente del primo membro dell'uguaglianza (nello sviluppo di $e^{ikr\cos\theta}$) è

$$\frac{(ikr\cos\theta)^l}{l!}.$$

Eguagliando queste due quantità, troviamo $C_l = (-i)^l(2l+1)$. In tal modo, si ottiene lo sviluppo cercato

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l (2l+1) P_l(\cos\theta) \left(\frac{r}{k}\right)^l \left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\right)^l \frac{\operatorname{sen} kr}{kr}. \qquad (34,1)$$

A distanze molto grandi esso assume la forma asintotica

$$e^{ikz} \approx \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos\theta) \operatorname{sen}\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right). \qquad (34,2)$$

Nella (34,1) l'asse delle z è orientato lungo la direzione del vettore d'onda dell'onda piana $\mathbf{k}$. Questo sviluppo può essere ugualmente scritto in forma piú generale, a prescindere dalla scelta degli assi coordinati. A tale scopo occorre applicare il teorema sull'addizione delle funzioni sferiche (vedi (c, 11)) ed esprimere i polinomi P_l (cos θ) attraverso le funzioni sferiche delle direzioni $\mathbf{k}$ ed $\mathbf{r}$ (che formano appunto l'angolo θ). Si ottiene allora

$$e^{i\mathbf{kr}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} i^l j_l(kr)\, Y^*_{lm}\left(\frac{\mathbf{k}}{k}\right) Y_{lm}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right). \qquad (34,3)$$

Le funzioni $j_l(kr)$ (definite dalla (33,11)) dipendono solamente dal prodotto kr, e quindi è evidente la simmetria della formula rispetto ai vettori $\mathbf{k}$ e $\mathbf{r}$ (non importa quale delle due funzioni sferiche abbia il segno di coniugazione complessa).

Normalizziamo la funzione d'onda e^{ikz} in modo che la densità di corrente di probabilità sia uguale all'unità, cioè in modo che essa corrisponda a un fascio di particelle (parallelo all'asse delle z) tale che attraverso l'unità di superficie normale ad esso passi una particella nell'unità di tempo. È facile vedere che tale funzione è

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{v}} e^{ikz} = \sqrt{\frac{m}{k\hbar}}\, e^{ikz} \qquad (34,4)$$

(v è la velocità delle particelle; vedi (19,7)). Moltiplicando i due membri dell'uguaglianza (34,1) per $\sqrt{m/k\hbar}$ ed introducendo nel secondo membro le funzioni normalizzate $\psi^{\pm}_{klm} = R^{\pm}_{kl}(r)\, Y_{lm}(\theta, \varphi)$, otteniamo

$$\psi = \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{\pi(2l+1)}\, \frac{1}{ik} (\psi^{+}_{kl0} - \psi^{-}_{kl0}).$$

Il quadrato del modulo del coefficiente di ψ^{-}_{kl0} (o di ψ^{+}_{kl0}) determina, in questo sviluppo, in accordo con le regole generali, la probabilità che la particella nel fascio incidente nel centro (o nel fascio uscente) abbia il momento angolare l (rispetto all'origine delle coordinate). Poiché la funzione d'onda ψ corrisponde ad un fascio di particelle di densità unitaria, questa « probabilità » ha le dimensioni del quadrato di una lunghezza; essa può essere interpretata intuitivamente come la grandezza della « sezione d'urto » (nel piano x, y) su cui deve cadere la particella incidente se essa ha il momento angolare uguale a l. Indichiamo questa grandezza con σ_l; abbiamo

$$\sigma_l = \frac{\pi}{k^2}(2l+1). \qquad (34,5)$$

Per grandi valori di l la somma delle sezioni d'urto nell'intervallo Δl dei valori di l (tale che $1 \ll \Delta l \ll l$) è uguale a

$$\sum_{\Delta l} \sigma_l \approx \frac{\pi}{k^2} 2l\Delta l = 2\pi \frac{l\hbar^2}{p^2} \Delta l.$$

Sostituendo l'espressione classica del momento $\hbar l = \rho p$ (dove ρ è il cosiddetto parametro d'urto), questa espressione diventa

$$2\pi\rho\Delta\rho,$$

coincidente con l'espressione classica. Non è un fatto casuale: vedremo in seguito che per grandi valori di l il moto è quasi-classico (§ 49).

§ 35. *Caduta di una particella su di un centro*

Per illustrare alcune particolarità del moto quantistico (o quantomeccanico), è utile, anche se questo problema è privo di senso fisico diretto, studiare il caso del moto di una particella in un campo con energia potenziale che in un certo punto (nell'origine delle coordinate) diventa infinita secondo la legge $U(r) \approx -\beta/r^2$ ($\beta > 0$); la forma del campo lontano dall'origine non ci interesserà. Abbiamo visto nel § 18 che questo è il caso intermedio tra quello degli stati stazionari ordinari e quello della « caduta » della particella nell'origine delle coordinate.

Nell'intorno dell'origine delle coordinate, l'equazione di Schrödinger per il caso considerato è:

$$R'' + \frac{2}{r} R' + \frac{\gamma}{r^2} R = 0 \tag{35,1}$$

($R(r)$ è la parte radiale della funzione d'onda), dove è stata introdotta la costante

$$\gamma = \frac{2m\beta}{\hbar^2} - l(l+1) \tag{35,2}$$

e sono stati omessi tutti i termini d'ordine inferiore in $1/r$; poiché il valore dell'energia E si suppone finito è stato ugualmente omesso il termine corrispondente nell'equazione.

Cerchiamo R nella forma $R \sim r^s$; per s si ottiene allora l'equazione di secondo grado

$$s(s+1) + \gamma = 0$$

con le radici

$$s_1 = -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - \gamma}, \quad s_2 = -\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - \gamma}. \tag{35,3}$$

Per un'ulteriore analisi è comodo procedere nel modo seguente. Prendiamo attorno all'origine delle coordinate una piccola regione

di raggio r_0 e sostituiamo la funzione $-\gamma/r^2$ in questa regione con la costante $-\gamma/r_0^2$. Definite le funzioni d'onda in un tale campo « troncato », vediamo poi cosa si avrà passando al limite per $r_0 \to 0$.

Supponiamo dapprima $\gamma/1/4$. Allora s_1 ed s_2 sono dei numeri reali negativi e, inoltre, $s_1 > s_2$. Per $r > r_0$ la soluzione generale dell'equazione di Schrödinger ha la forma (si tratta dappertutto di r piccoli)

$$R = Ar^{s_1} + Br^{s_2} \tag{35,4}$$

(A, B sono costanti). Per $r < r_0$ la soluzione dell'equazione

$$R'' = \frac{2}{r} R' + \frac{\gamma}{r_0^2} R = 0,$$

finita nell'origine delle coordinate, si scrive

$$R = C \frac{\operatorname{sen} kr}{r}, \qquad k = \frac{\sqrt{\gamma}}{r_0}. \tag{35,5}$$

Per $r = r_0$ la funzione R e la sua derivata R' debbono essere funzioni continue. È conveniente scrivere una delle condizioni sotto forma di condizione di continuità della derivata logaritmica di rR. Ciò conduce all'equazione

$$\frac{A(s_1+1)\, r_0^{s_1} + B(s_2+1)\, r_0^{s_2}}{Ar_0^{s_1+1} + Br_0^{s_2+1}} = k \operatorname{ctg} kr_0$$

ovvero

$$\frac{A(s_1+1)\, r_0^{s_1} + B(s_2+1)\, r_0^{s_2}}{Ar_0^{s_1} + Br_0^{s_2}} = \sqrt{\gamma} \operatorname{ctg} \sqrt{\gamma}.$$

Risolta rispetto al rapporto B/A questa equazione dà un'espressione della forma

$$\frac{B}{A} = \text{costante} \cdot r_0^{s_1 - s_2}. \tag{35,6}$$

Passando ora al limite $r_0 \to 0$, troviamo che $B/A \to 0$ (ricordiamo che $s_1 > s_2$). Di conseguenza, tra le due soluzioni della equazione di Schrödinger (35,1) divergenti nell'origine delle coordinate va scelta quella che tende meno rapidamente all'infinito:

$$R = A \frac{1}{r^{|s_1|}}. \tag{35,7}$$

Sia ora $\gamma > 1/4$. Allora s_1 ed s_2 sono complesse:

$$s_1 = -\frac{1}{2} + i\sqrt{\gamma - \frac{1}{4}}, \quad s_2 = s_1^*.$$

Ripetendo il ragionamento precedente, ritroviamo ancora l'uguaglianza (35,6) che, dopo la sostituzione dei valori di s_1 ed s_2, dà

$$\frac{B}{A} = \text{costante} \cdot r_0^{i\sqrt{4\gamma-1}}. \tag{35,8}$$

Per $r_0 \to 0$ questa espressione non tende a nessun limite determinato, cosicché il passaggio diretto al limite $r_0 \to 0$ è impossibile. Tenendo conto della (35,8), la soluzione reale può essere scritta nella forma generale seguente:

$$R = \text{costante} \cdot \frac{1}{\sqrt{r}} \cos\left(\sqrt{\gamma - \frac{1}{4}} \ln \frac{r}{r_0} + \text{costante}\right). \tag{35,9}$$

Questa funzione possiede zeri in numero indefinitamente crescente al diminuire di r_0. Poiché, da una parte, l'espressione (35,9) per la funzione d'onda vale (per r sufficientemente piccoli) per qualunque valore finito dell'energia E della particella e, d'altra parte, la funzione d'onda dello stato fondamentale non deve avere zero alcuno, possiamo concludere che lo « stato fondamentale » della particella nel campo considerato corrisponde all'energia $E = -\infty$. Ma in ogni stato dello spettro discreto la particella si trova principalmente nella regione dello spazio in cui $E > U$. Di conseguenza, per $E \to -\infty$ la particella si trova in una regione infinitesima attorno all'origine delle coordinate, cioè la particella « cade » nel centro.

Il campo « critico » U_{crit} nel quale diventa possibile la « caduta » della particella nel centro corrisponde al valore $\gamma = 1/4$. Il valore minimo del coefficiente di $-1/r^2$ si ottiene allorché $l = 0$, cioè

$$U_{\text{crit}} = -\frac{\hbar^2}{8mr^2}. \tag{35,10}$$

Dalla formula (35,3) (per s_1) si vede che la soluzione possibile dell'equazione di Schrödinger (nell'intorno del punto in cui $U \sim 1/r^2$) diverge per $r \to 0$ non piú rapidamente di $1/\sqrt{r}$. Se per $r \to 0$ il campo tende all'infinito piú lentamente di $1/r^2$, allora nell'equazione di Schrödinger nell'intorno dell'origine delle coordinate si può trascurare $U(r)$ in confronto con gli altri termini, e si ottengono le stesse soluzioni che per il moto libero, cioè $\psi \sim r^l$ (vedi § 33). Infine, se il campo tende all'infinito piú rapidamente di $1/r^2$ (come $-1/r^s$ con $s > 2$), la funzione d'onda nell'intorno dell'origine delle coordinate è proporzionale a $r^{s/4-1}$ (vedi problema del § 49). In tutti questi casi il prodotto $r\psi$ si annulla allorché $r = 0$.

Inoltre, studiamo le proprietà delle soluzioni dell'equazione di Schrödinger in un campo decrescente a grandi distanze secondo la legge $U \approx -\beta/r^2$, essendo arbitraria la sua forma a piccole distanze. Supponiamo dapprima che $\gamma < 1/4$. È facile vedere che in questo caso può esistere soltanto un numero finito di livelli energe-

tici negativi[1]). Infatti, quando l'energia $E = 0$, l'equazione di Schrödinger a grandi distanze ha la forma (35,1) con soluzione generale (35,4). Ma la funzione (35,4) non ha zeri (per $r \neq 0$), e di conseguenza, tutti gli zeri della funzione d'onda radiale cercata si trovano a distanze finite dall'origine delle coordinate, e comunque il loro numero è finito. In altri termini, il numero d'ordine del livello $E = 0$, che chiude lo spettro discreto, è finito.

Se invece $\gamma > 1/4$, lo spettro discreto contiene un numero infinito di livelli energetici negativi. Infatti, la funzione d'onda dello stato con $E = 0$ ha, a grandi distanze, la forma (35,9) con numero infinito di zeri, cosicché il suo numero d'ordine è in ogni caso infinito.

Supponiamo, infine, che il campo sia $U = -\beta/r^2$ in tutto lo spazio. Allora si ha la caduta della particella per $\gamma > 1/4$. Se invece $\gamma < 1/4$, i livelli energetici negativi mancano totalmente. Infatti, la funzione d'onda dello stato con $E = 0$ avrà in tutto lo spazio la forma (35,7); a distanze finite essa non ha zeri e corrisponde, cioè, al livello energetico piú basso (per un dato l).

§ 36. *Moto in un campo coulombiano (coordinate sferiche)*

Un caso molto importante di moto in un campo a simmetria centrale è quello del moto in un *campo coulombiano*

$$U = \pm \frac{\alpha}{r}$$

(α è una costante positiva). Considereremo dapprima l'attrazione coulombiana, e scriveremo quindi $U = -\alpha/r$. Dalle considerazioni generali è già evidente che lo spettro degli autovalori negativi dell'energia è discreto (con un numero infinito di livelli), e quello delle energie positive è continuo.

L'equazione (32,8) per le funzioni radiali si scrive

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2}R + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{\alpha}{r}\right)R = 0. \qquad (36,1)$$

Se si tratta del moto relativo di due particelle che si attraggono, allora m rappresenta la loro massa ridotta.

Nei calcoli concernenti il campo coulombiano per la misura di tutte le grandezze è comodo usare, in luogo delle unità ordinarie, altre unità che chiameremo *unità coulombiane*. E precisamente,

---

[1]) Il campo è supposto tale che per r piccoli non si abbia la « caduta » della particella.

prendiamo per unità di misura di massa, di lunghezza e di tempo, rispettivamente

$$m, \quad \frac{\hbar^2}{m\alpha}, \quad \frac{\hbar^3}{m\alpha^2}.$$

Da queste si deducono tutte le altre misure; cosí, l'unità di energia è

$$\frac{m\alpha^2}{\hbar^2}.$$

Piú avanti, in questo paragrafo e in quello seguente, useremo dappertutto (se non ci sarà menzione particolare) queste unità[1]).

L'equazione (36,1) nelle nuove unità assume la forma

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}-\frac{l(l+1)}{r^2}R+2\left(E+\frac{1}{r}\right)R=0. \qquad (36,2)$$

Spettro discreto

Introduciamo in luogo del parametro E e della variabile r le nuove grandezze

$$n=\frac{1}{\sqrt{-2E}}, \quad \rho=\frac{2r}{n}. \qquad (36,3)$$

Per energie negative n è un numero reale positivo. Sostituendovi la (36,3) l'equazione (36,2) diventa

$$R''+\frac{2}{\rho}R'+\left[-\frac{1}{4}+\frac{n}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]R=0 \qquad (36,4)$$

(l'apice indica che la derivazione è fatta rispetto a ρ).

Per piccoli valori di ρ la soluzione che soddisfa le condizioni necessarie di finitezza è proporzionale a ρ^l (vedi (32,15)). Per vedere

---

[1]) Se $m = 9{,}11\cdot10^{-23}$ g è la massa dell'elettrone e $\alpha = e^2$ (e è la carica dell'elettrone), le unità coulombiane coincidono allora con le cosiddette *unità atomiche*. L'unità atomica di lunghezza è

$$\frac{\hbar^2}{me^2}=0{,}529\cdot10^{-8}\ \text{cm}$$

(*raggio di Bohr*). L'unità atomica di energia vale

$$\frac{me^4}{\hbar^2}=4{,}36\cdot10^{-11}\ \text{erg}=27{,}21\ \text{eV}$$

(metà di questa grandezza si dice *rydberg*, Ry). L'unità atomica di carica è $e = 4{,}80\cdot10^{-10}$ unità elettrostatiche. Il passaggio nelle formule alle unità atomiche si effettua formalmente ponendo $e = 1$, $m = 1$, $\hbar = 1$. Per $\alpha = Ze^2$ le unità coulombiane differiscono dalle unità atomiche.

quale è il comportamento asintotico di R per ρ grandi omettiamo nella (36,4) i termini contenenti $1/\rho$ e $1/\rho^2$ ed otteniamo l'equazione

$$R'' = \frac{R}{4},$$

da cui $R = e^{\pm\rho/2}$. La soluzione che si annulla all'infinito, la sola che ci interessa, si comporta per ρ grandi come $e^{-\rho/2}$.

In relazione a ciò è naturale fare la sostituzione

$$R = \rho^l e^{-\rho/2} w(\rho), \tag{36,5}$$

dopo di che l'equazione (36,4) assume la forma

$$\rho w'' + (2l + 2 - \rho) w' + (n - l - 1) w = 0. \tag{36,6}$$

La soluzione di questa equazione deve divergere all'infinito non piú rapidamente di una potenza finita di ρ, e deve essere finita per $\rho = 0$. La soluzione che soddisfa quest'ultima condizione è la funzione ipergeometrica confluente

$$w = F(-n + l + 1,\ 2l + 2,\ \rho) \tag{36,7}$$

(vedi § *d*, Appendice matematica)[1]). La soluzione che soddisfa la condizione all'infinito si ottiene solamente per i valori interi negativi (o nulli) di $-n + l + 1$, quando la funzione (36,7) si riduce a un polinomio di grado $(n - l - 1)$. In caso contrario, essa diverge all'infinito come e^{ρ} (vedi (*d*, 14)).

Siamo cosí giunti alla conclusione che il numero n deve essere intero positivo e, per l dato, si deve avere

$$n \geqslant l + 1. \tag{36,8}$$

Ricordando la definizione del parametro n (36,3), troviamo

$$E - \frac{1}{2n^2}, \quad n = 1, 2, \ldots \tag{36,9}$$

Questo risolve il problema della determinazione dei livelli energetici dello spettro discreto in un campo coulombiano. Vediamo che si ha un'infinità di livelli compresi tra il livello fondamentale $E_1 = -1/2$ e zero. Gli intervalli tra due livelli consecutivi diminuiscono al crescere di n; i livelli si infittiscono man mano che ci si avvicina al valore $E = 0$ dove lo spettro discreto si connette con quello continuo. La formula (36,9) nelle unità ordinarie ha la forma seguente[2]):

$$E = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2 n^2}. \tag{36,10}$$

---

[1]) La seconda soluzione dell'equazione (36,6) diverge per $\rho \to 0$ come ρ^{-2l-1}.

[2]) La formula (36,10) è stata stabilita per la prima volta da *N. Bohr* nel 1913, prima della formulazione della meccanica quantistica. Essa è stata introdotta nella meccanica quantistica da *W. Pauli* nel 1926, mediante il metodo matriciale e, qualche mese dopo, da *E. Schrödinger* mediante l'equazione d'onda.

Il numero intero n è detto *numero quantico principale*. Il numero quantico radiale, definito nel § 32, è

$$n_r = n - l - 1.$$

Per un numero quantico principale dato, il numero l può assumere i valori

$$l = 0,\ 1,\ \ldots,\ n-1, \tag{36,11}$$

in totale n valori diversi. Nell'espressione (36,9) dell'energia entra solo il numero n. Pertanto tutti gli stati con l diversi, ma con n uguali hanno la stessa energia. Ogni autovalore è quindi degenere non solamente rispetto al numero quantico magnetico m (come per qualsiasi moto in un campo a simmetria centrale), ma anche rispetto al numero l. Quest'ultima degenerazione (detta *accidentale*) è specifica del campo coulombiano. A ogni valore di l dato corrispondono $2l+1$ valori differenti di m; pertanto l'ordine di degenerazione dell'n-esimo livello energetico è

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2. \tag{36,12}$$

Le funzioni d'onda degli stati stazionari sono date dalle formule (36,5) e (36,7). La funzione ipergeometrica confluente con valori interi di entrambi i parametri coincide, a meno di un fattore, con *i polinomi generalizzati di Laguerre* (vedi § *d*, Appendice matematica). Di conseguenza,

$$R_{nl} = \text{costante} \cdot \rho^l e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho).$$

Le funzioni radiali vanno normalizzate con la condizione

$$\int_0^\infty R_{nl}^2 r^2\, dr = 1.$$

La loro forma completa è la seguente[1]):

---

[1]) Scriviamo in forma esplicita alcune tra le prime funzioni R_{nl}:

$$R_{10} = 2e^{-r}, \quad R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-r/2}\left(1 - \frac{r}{2}\right),$$

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} e^{-r/2} r,$$

$$R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3}} e^{-r/3}\left(1 - \frac{2}{3} r + \frac{2}{27} r^2\right),$$

$$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6}} e^{-r/3} r\left(1 - \frac{r}{6}\right), \quad R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}} e^{-r/3} r^2.$$

$$R_{nl} = -\frac{2}{n^2}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}}\, e^{-r/n}\left(\frac{2r}{n}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{n}\right) =$$

$$= \frac{2}{n^{l+2}(2l+1)!}\sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}}\,(2r)^l e^{-r/n} F\left(-n+l+1,\, 2l+2,\, \frac{2r}{n}\right) \tag{36,13}$$

(per il calcolo dell'integrale di normalizzazione vedi § *f*, integrale (*f*, 6))[1]).

Nell'intorno dell'origine delle coordinate R_{nl} ha la forma

$$R_{nl} \approx r^l \frac{2^{l+1}}{n^{2+l}(2l+1)!}\sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}}. \tag{36,14}$$

A grandi distanze si ha invece

$$R_{nl} \approx (-1)^{n-l-1}\frac{2^n}{n^{n+1}\sqrt{(n+l)!\,(n-l-1)!}}\, r^{n-1} e^{-r/n}. \tag{36,15}$$

La funzione d'onda R_{10} dello stato fondamentale decresce esponenzialmente alle distanze dell'ordine di $r \sim 1$, ossia, nelle unità ordinarie, $r \sim \hbar^2/m\alpha$.

I valori medi delle diverse potenze di r si calcolano secondo la formula

$$\overline{r^k} = \int_0^\infty r^{k+2} R_{nl}^2\, dr.$$

La formula generale per $\overline{r^k}$ può essere ottenuta mediante la formula (*f*, 7). Diamo qui alcuni primi valori di $\overline{r^k}$ (con k positivi e negativi):

$$\bar{r} = \frac{1}{2}[3n^2 - l(l+1)], \qquad \overline{r^2} = \frac{n^2}{2}[5n^2 + 1 - 3l(l+1)],$$

$$\overline{r^{-1}} = \frac{1}{n^2}, \qquad \overline{r^{-2}} = \frac{1}{n^3\left(l+\frac{1}{2}\right)}. \tag{36,16}$$

Spettro continuo

Lo spettro degli autovalori positivi dell'energia è continuo e si estende da zero all'infinito. Ciascuno di questi autovalori è degenere, con un ordine di degenerazione infinito; a ciascun valore di E corrisponde una infinità di stati con l che prende tutti i valori interi da 0 a ∞ (e con tutti i possibili valori di m per ogni dato l).

---

[1]) L'integrale di normalizzazione può essere ugualmente calcolato sostituendo l'espres ione (*d*,12) dei polinomi di Laguerre ed integrando per parti (analogamente al calcolo dell'integrale (*c*,11) per i polinomi di Legendre).

Il numero n definito dalle formule (36,3), cosí come la variabile ρ sono ora immaginari puri:

$$n = -\frac{i}{\sqrt{2E}} = -\frac{i}{k}, \qquad \rho = 2ikr, \tag{36,17}$$

dove $k = \sqrt{2E}$[1]. Le autofunzioni radiali dello spettro continuo hanno la forma

$$R_{kl} = \frac{C_{kl}}{(2l+1)!}(2kr)^l e^{-ikr} F\left(\frac{i}{k}+l+1,\ 2l+2,\ 2ikr\right), \tag{36,18}$$

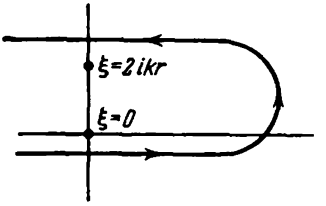


Fig. 10

dove C_{kl} è un fattore di normalizzazione. Esse possono essere rappresentate sotto forma di un integrale complesso (vedi § *d*)

$$R_{kl} = C_{kl}(2kr)^l e^{-ikr}\frac{1}{2\pi i}\oint e^{\xi}\left(1-\frac{2ikr}{\xi}\right)^{-\frac{i}{k}-l-1}\xi^{-2l-2}\,d\xi, \tag{36,19}$$

esteso al contorno rappresentato nella fig. 10.[2]) La sostituzione $\xi = 2ikr\,(t+1/2)$ riconduce questo integrale a una forma piú simmetrica

$$R_{kl} = C_{kl}\frac{(-2kr)^{-l-1}}{2\pi}\oint e^{2ikrt}\left(t+\frac{1}{2}\right)^{\frac{i}{k}-l-1}\left(t-\frac{1}{2}\right)^{-\frac{i}{k}-l-1}dt \tag{36,20}$$

(il cammino d'integrazione gira in senso positivo attorno ai punti $t = \pm 1/2$). Da questa espressione risulta immediatamente che le funzioni R_{kl} sono reali.

---

[1]) n e ρ si potrebbero definire come le espressioni complesse coniugate $n = i/k$, $\rho = -2ikr$; è ovvio che le funzioni reali R_{kl} non dipendono dal modo con cui si definiscono n e ρ.

[2]) In luogo di questo contorno si può anche prendere qualsiasi contorno chiuso che giri attorno ai punti singolari $\xi = 0$ e $\xi = 2ikr$ in senso positivo. Per l intero la funzione $V(\xi) = \xi^{-n-l}(\xi - 2ikr)^{n-1}$ (vedi § *d*), quando si descrive tale contorno, assume di nuovo il suo valore iniziale.

Lo sviluppo asintotico (d, 14) della funzione ipergeometrica confluente permette di dedurre direttamente uno sviluppo analogo per la funzione d'onda R_{kl}. I due termini della (d, 14) danno luogo nella funzione R_{kl} a due espressioni complesse coniugate, e si ottiene in definitiva

$$R_{kl} = C_{kl} \frac{e^{-\pi/2k}}{kr} \times$$
$$\times \, Re \left\{ \frac{e^{-i\left[kr - \frac{\pi}{2}(l+1) + \frac{1}{k}\ln 2kr\right]}}{\Gamma\left(l+1-\frac{i}{k}\right)} G\left(l+1+\frac{i}{k}, \frac{i}{k}-l, -2ikr\right) \right\}. \tag{36,21}$$

Se si normalizzano le funzioni d'onda « sulla scala $k/2\pi$ » (cioè con la condizione (33,4)), il coefficiente di normalizzazione C_{kl} è uguale a

$$C_{kl} = 2ke^{\pi/2k} \left| \Gamma\left(l+1-\frac{i}{k}\right) \right|. \tag{36,22}$$

Infatti, l'espressione asintotica di R_{kl} per r grandi (il primo termine dello sviluppo (36,21)) si scrive allora

$$\begin{aligned} R_{kl} &\approx \frac{2}{r} \operatorname{sen}\left(kr + \frac{1}{k}\ln 2kr - \frac{\pi}{2}l + \delta_l\right), \\ \delta_l &= \arg \Gamma\left(l+1-\frac{i}{k}\right) \end{aligned} \tag{36,23}$$

ciò che è conforme alla forma generale (33,20) delle funzioni d'onda normalizzate dello spettro continuo in un campo a simmetria centrale. L'espressione (36,23) differisce dalla (33,20) per la presenza del termine logaritmico nell'argomento del seno; tuttavia, poiché $\ln r$ cresce con r piú lentamente di r stesso, la presenza di questo termine non ha alcuna importanza per il calcolo dell'integrale di normalizzazione divergente all'infinito.

Il modulo della funzione Γ, che appare nell'espressione (36,22) per il fattore di normalizzazione può essere espresso mediante funzioni elementari. Utilizzando le note proprietà delle funzioni Γ

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z), \qquad \Gamma(z)\,\Gamma(1-z) = \frac{\pi}{\operatorname{sen} \pi z},$$

abbiamo

$$\Gamma\left(l+1+\frac{i}{k}\right) = \left(l+\frac{i}{k}\right) \ldots \left(1+\frac{i}{k}\right) \frac{i}{k} \Gamma\left(\frac{i}{k}\right),$$
$$\Gamma\left(l+1-\frac{i}{k}\right) = \left(l-\frac{i}{k}\right) \ldots \left(1-\frac{i}{k}\right) \Gamma\left(1-\frac{i}{k}\right)$$

e inoltre

$$\left|\Gamma\left(l+1-\frac{i}{k}\right)\right|=\left[\Gamma\left(l+1-\frac{i}{k}\right)\Gamma\left(l+1+\frac{i}{k}\right)\right]^{1/2}=$$

$$=\sqrt{\frac{\pi}{k}}\prod_{s=1}^{l}\sqrt{s^2+\frac{1}{k^2}}\,\mathrm{sh}^{-1/2}\frac{\pi}{k}.$$

Cosicché,

$$C_{kl}=\left[\frac{8\pi k}{1-e^{-2\pi/k}}\right]^{1/2}\prod_{s=1}^{l}\sqrt{s^2+\frac{1}{k^2}} \tag{36,24}$$

(per $l=0$ il prodotto si sostituisce con 1).

Mediante il passaggio al limite per $k\to 0$ si può ottenere la funzione radiale nel caso particolare in cui l'energia è nulla. Per $k\to 0$ si ha

$$F\left(\frac{i}{k}+l+1,\ 2l+2,\ 2ikr\right)\to F\left(\frac{i}{k},\ 2l+2,\ 2ikr\right)=$$

$$=1-\frac{2r}{(2l+2)1!}+\frac{(2r)^2}{(2l+2)(2l+3)2!}-\ldots=$$

$$=(2l+1)!\,(2r)^{-l-1/2}J_{2l+1}(\sqrt{8r}),$$

dove J_{2l+1} è la funzione di Bessel. Per $k\to 0$ coefficienti C_{kl} (36,24) si riducono a

$$C_{kl}\approx\sqrt{8\pi}\,k^{-l+1/2}.$$

Da cui troviamo

$$\left.\frac{R_{kl}}{\sqrt{k}}\right|_{k\to 0}=\sqrt{\frac{4\pi}{r}}\,J_{2l+1}(\sqrt{8r}). \tag{36,25}$$

La forma asintotica di questa funzione per r grandi è[1])

$$\left.\frac{R_{kl}}{\sqrt{k}}\right|_{k\to 0}=\left(\frac{8}{r^3}\right)^{1/4}\mathrm{sen}\left(\sqrt{8r}-l\pi-\frac{\pi}{4}\right). \tag{36,26}$$

Il fattore $\sqrt{k}$ sparisce passando alla normalizzazione « sulla scala dell'energia », cioè passando dalle funzioni R_{kl} a quella di R_{El} secondo la (33,5); è appunto la funzione R_{El} che rimane finita al limite per $E\to 0$.

In un campo coulombiano repulsivo ($U=\alpha/r$) esiste solamente lo spettro continuo degli autovalori positivi dell'energia. L'equazione di Schrödinger in questo campo può essere formalmente dedotta dall'equazione per il campo attrattivo cambiando il segno di r. Cosí, le funzioni d'onda degli stati stazionari si deducono direttamente dalla (36,18) mediante lo stesso cambiamento. Il coefficiente

[1]) Notiamo che questa funzione corrisponde all'approssimazione quasiclassica (§ 49) applicata al moto nella regione $(l+1/2)^2\ll r\ll k^{-2}$.

di normalizzazione si determina anche in questo caso a partire dall'espressione asintotica, e si ottiene infine

$$R_{kl} = \frac{C_{kl}}{(2l+1)!}(2kr)^l e^{ikr} F\left(\frac{i}{k}+l+1,\ 2l+2,\ -2ikr\right),$$

$$C_{kl} = 2ke^{-\pi/2k}\left|\Gamma\left(l+1+\frac{i}{k}\right)\right| = \left(\frac{8\pi k}{e^{2\pi/k}-1}\right)^{1/2}\prod_{s=1}^{l}\sqrt{s^2+\frac{1}{k^2}}. \tag{36,27}$$

L'espressione asintotica di questa funzione per grandi r ha la forma

$$R_{kl} \approx \frac{2}{r}\operatorname{sen}\left(kr-\frac{1}{k}\ln 2kr-\frac{l\pi}{2}+\delta_l\right),$$

$$\delta_l = \arg\Gamma\left(l+1+\frac{i}{k}\right). \tag{36,28}$$

Natura della degenerazione coulombiana

Nel moto classico di una particella in un campo coulombiano esiste una legge di conservazione specifica per questo campo; nel caso di un campo attrattivo

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{r}}{r} - [\mathbf{pl}] = \text{costante} \tag{36,29}$$

(vedi vol. I, *Meccanica*, § 15). Nella meccanica quantistica a questa grandezza corrisponde l'operatore

$$\hat{\mathbf{A}} = \frac{\mathbf{r}}{r} - \frac{1}{2}([\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{l}}] - [\hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{p}}]) \tag{36,30}$$

che commuta, come si verifica facilmente, con l'hamiltoniano $\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}^2/2 - 1/r$.

Il calcolo diretto conduce alle seguenti regole di commutazione degli operatori $\hat{A}_i$ fra di loro e con gli operatori del momento angolare:

$$\{\hat{l}_i, \hat{A}_k\} = ie_{ikl}\hat{A}_l, \qquad \{\hat{A}_i, \hat{A}_k\} = -2i\hat{H}e_{ikl}\hat{l}_l. \tag{36,31}$$

La non commutatività degli operatori $\hat{A}_i$ fra di loro implica che le grandezze A_x, A_y, A_z non possono avere simultaneamente, nella meccanica quantistica, valori determinati. Ciascuno di questi operatori, per esempio $\hat{A}_z$, commuta con la corrispondente componente del momento angolare $\hat{l}_z$, ma non commuta con l'operatore del quadrato del momento angolare $\hat{\mathbf{l}}^2$. La presenza di una nuova grandezza conservativa non misurabile simultaneamente con le altre grandezze conservative comporta (§ 10) una degenerazione supple-

mentare dei livelli che è precisamente la degenerazione « accidentale » dei livelli energetici discreti, specifica per il campo coulombiano.

L'origine di questa degenerazione può essere formulata anche in termini della simmetria piú elevata (in confronto con la simmetria rispetto alle rotazioni spaziali) di cui gode il moto in un campo coulombiano nella meccanica quantistica (*V. A. Fock*, 1935).

Osserviamo a questo scopo che per gli stati dello spettro discreto, con energia negativa fissata, si può sostituire $\hat{H}$ nel secondo membro dell'ultima relazione (36,31) con E e introdurre in luogo degli $\hat{A}_i$ gli operatori $\hat{u}_i = \hat{A}_i/\sqrt{-2E}$. Per questi ultimi valgono le regole di commutazione

$$\{\hat{l}_i, \hat{u}_k\} = ie_{ikl}\hat{u}_l, \qquad \{\hat{u}_i, \hat{u}_k\} = ie_{ikl}\hat{l}_l. \tag{36,32}$$

Insieme con la regola $\{\hat{l}_i, \hat{l}_k\} = ie_{ikl}\hat{l}_l$ queste relazioni coincidono formalmente con le regole di commutazione degli operatori corrispondenti a rotazioni infinitesime nello spazio euclideo a quattro dimensioni[1]). Questa è la simmetria del moto in un campo coulombiano nella meccanica quantistica[2]).

Dalle relazioni di commutazione (36,32) si può dedurre nuovamente l'espressione dei livelli energetici nel campo coulombiano[3]). Scriviamo queste relazioni, introducendo in luogo di $\hat{\mathbf{l}}$ e $\hat{\mathbf{u}}$ gli operatori

$$\hat{\mathbf{j}}_1 = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{u}}), \qquad \hat{\mathbf{j}}_2 = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{l}} - \hat{\mathbf{u}}). \tag{36,33}$$

Abbiamo per essi

$$\{\hat{j}_{1i}, \hat{j}_{1k}\} = ie_{ikl}\hat{j}_{1l}, \qquad \{\hat{j}_{2i}, \hat{j}_{2k}\} = ie_{ikl}\hat{j}_{2l}, \qquad \{\hat{j}_{1i}, \hat{j}_{2k}\} = 0, \tag{36,34}$$

Queste regole coincidono formalmente con le regole di commutazione di due vettori indipendenti del momento angolare tridimensionale. Pertanto gli autovalori di ciascuno dei quadrati $\hat{\mathbf{j}}_1^2$ e $\hat{\mathbf{j}}_2^2$ sono uguali a $j_1(j_1+1)$ e $j_2(j_2+1)$, dove $j_1, j_2 = 0, 1/2, 1, 3/2, \ldots$[4]). D'altra parte, secondo la definizione degli operatori $\hat{\mathbf{u}}$ e $\hat{\mathbf{l}} = [\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}]$, dopo un semplice calcolo troviamo:

$$\hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{u}} = \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{l}} = 0, \qquad \hat{\mathbf{l}}^2 + \hat{\mathbf{u}}^2 = -1 - \frac{1}{2E}$$

---

[1]) Inoltre, $\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z$ hanno il ruolo di operatori corrispondenti a rotazioni infinitesime nei piani yz, xz, xy di un sistema di coordinate cartesiane a quattro dimensioni $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}, \hat{u}$, mentre u_x, u_y, u_z hanno il ruolo di operatori di rotazione infinitesima nei piani xu, yu, zu.

[2]) Esplicitamente questa simmetria si rivela nelle funzioni d'onda nella rappresentazione degli impulsi: vedi *V. A. Fock*, serie fisica, n. 2, pag. 169, (1935); Zs. f. Physik. 98, 145, (1935).

[3]) Questo risultato coincide, in linea di massima, con la conclusione di *Pauli* (1926).

[4]) Qui siamo andati un po'oltre, utilizzando le proprietà del momento angolare di cui si parlerà nel § 54 (possibilità di esistenza dei valori interi e seminteri di j).

(per calcolare la somma $\hat{\mathbf{l}}^2 + \hat{\mathbf{u}}^2$ si sostituisce ancora $\hat{H}$ con E). Da cui

$$\mathbf{j}_1^2 = \mathbf{j}_2^2 = -\frac{1}{4}\left(1 + \frac{1}{2E}\right) = j(j+1)$$

(dove $j \equiv j_1 = j_2$) e quindi, $E = -1/2\,(2j+1)^2$. Ponendo

$$2j + 1 = n, \quad n = 1, 2, 3, \ldots, \tag{36,35}$$

si arriva al risultato cercato $E = -1/2n^2$. L'ordine di degenerazione dei livelli è, come ci si doveva aspettare, $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = (2j+1)^2 = n^2$. Infine, poiché $\hat{\mathbf{l}} = \hat{\mathbf{j}}_1 + \hat{\mathbf{j}}_2$, allora per $j_1 = j_2 = (n-1)/2$ dato, il momento orbitale l assume i valori da 0 a $2j = n - 1$[1]).

PROBLEMI

1. Determinare la distribuzione di probabilità dei diversi valori della quantità di moto nello stato fondamentale dell'atomo d'idrogeno.

Soluzione[2]). La funzione d'onda dello stato fondamentale è

$$\psi = R_{10}Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\,e^{-r}.$$

Da qui si trova la funzione d'onda dello stesso stato nella rappresentazione degli impulsi sotto forma d'integrale

$$a(\mathbf{p}) = \int \psi(\mathbf{r})\,e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}}\,dV$$

---

[1]) La degenerazione « accidentale » dei livelli con diversi valori del momento angolare l esiste ugualmente per il moto in un campo a simmetria centrale $U = m\omega^2 r^2/2$ (oscillatore sferico tridimensionale, vedi problema 4, § 33). Questa degenerazione è anch'essa dovuta ad una simmetria supplementare dell'hamiltoniano. Nel caso considerato questa simmetria è dovuta al fatto che in $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + m\omega^2 r^2/2$ sia gli operatori $\hat{p}_i$ che le coordinate x_i entrano sotto forma di somma di quadrati. Sostituendoli con gli operatori

$$\hat{a}_i = \frac{m\omega x_i + i\hat{p}_i}{\sqrt{2m\hbar\omega}}, \qquad \hat{a}_i^+ = \frac{m\omega x_i - i\hat{p}_i}{\sqrt{2m\hbar\omega}},$$

otteniamo

$$\hat{H} = \hbar\omega\left[\hat{\mathbf{a}}^+\hat{\mathbf{a}} + \frac{3}{2}\right].$$

Questa espressione è invariante rispetto a qualsiasi trasformazione unitaria degli operatori $\hat{a}_i$ e $\hat{a}_i^+$: queste trasformazioni formano un insieme (gruppo) più ampio del gruppo delle rotazioni tridimensionali (rispetto al quale l'hamiltoniano della particella è invariante in ogni campo a simmetria centrale).

Notiamo anche che alla peculiarità del campo coulombiano e del campo dl oscillatore armonico nella meccanica quantistica (la presenza della degenerazione accidentale) corrisponde nella meccanica classica la peculiarità che consiste nell'esistenza per questi campi (e solamente per questi) di traiettorie chiuse delle particelle.

[2]) Nei problemi 1 e 2 si usano unità atomiche.

(vedi la (15,10)). L'integrale si calcola passando alle coordinate sferiche, e assumendo l'asse polare lungo **p**; si ottiene infine

$$a(\mathbf{p})\frac{8\sqrt{\pi}}{(1+p^2)^2},$$

la densità di probabilità nello spazio **p** è $|a(\mathbf{p})|^2/(2\pi)^3$.

2. Determinare il potenziale medio del campo creato dal nucleo e dall'elettrone dell'atomo d'idrogeno nello stato fondamentale.

Soluzione. Il potenziale medio φ_e creato dalla « nuvola elettronica » in un punto qualsiasi **r** si determina nel modo piú semplice come soluzione a simmetria sferica dell'equazione di Poisson con densità di carica $\rho = -|\psi|^2$:

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r\varphi_e)=4e^{-2r}.$$

Integrando questa equazione, scegliendo le costanti in modo tale che $\varphi_e(0)$ sia finita e $\varphi_e(\infty)$ nulla, e aggiungendo il potenziale del nucleo, otteniamo

$$\varphi=\frac{1}{r}+\varphi_e(r)=\left(\frac{1}{r}+1\right)e^{-2r}.$$

Per $r \ll 1$ si ha $\varphi \approx 1/r$ (campo del nucleo), e per $r \gg 1$ il potenziale $\varphi \approx e^{-2r}$ (schermaggio del nucleo da parte dell'elettrone).

3. Determinare i livelli energetici di una particella che si muove in un campo a simmetria centrale con energia potenziale $U = A/r^2 - B/r$ (fig. 11),

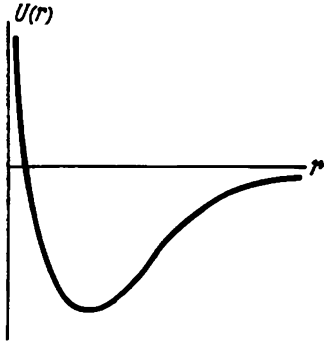


Fig. 11

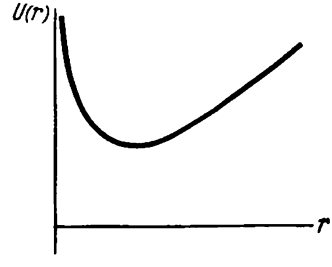


Fig. 12

Soluzione. Lo spettro delle energie positive è continuo, e quello delle energie negative discreto; consideriamo l'ultimo. L'equazione di Schrödinger per la funzione radiale è:

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E-\frac{\hbar^2}{2m}l(l+1)\frac{1}{r^2}-\frac{A}{r^2}+\frac{B}{r}\right)R=0. \qquad (1)$$

Introduciamo la nuova variabile

$$\rho=\frac{2\sqrt{-2mE}}{\hbar}r$$

e le notazioni

$$\frac{2mA}{\hbar^2}+l(l+1)=s(s+1), \tag{2}$$

$$\frac{B}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{-2E}}=n. \tag{3}$$

Allora l'equazione (1) prende la forma

$$R''+\frac{2}{\rho}R'+\left(-\frac{1}{4}+\frac{n}{\rho}-\frac{s(s+1)}{\rho^2}\right)R=0,$$

che coincide formalmente con la (36,4). Perciò concludiamo immediatamente che la soluzione che soddisfa alle condizioni necessarie è

$$R=\rho^s e^{-\rho/2}F(-n+s+1,\ 2s+2,\ \rho),$$

dove $n-s-1=p$ deve essere un numero intero positivo (o zero), e per s s'intende la radice positiva dell'equazione (2). In accordo con la definizione (3) otteniamo quindi i livelli energetici

$$-E_p=\frac{2B^2m}{\hbar^2}\left[2p+1+\sqrt{(2l+1)^2+\frac{8mA}{\hbar^2}}\right]^{-2}.$$

4. Il problema 3 per $U=\frac{A}{r^2}+Br^2$ (fig. 12).

Soluzione. Esiste solamente lo spettro discreto. L'equazione di Schrödinger si scrive come segue:

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}-\frac{A}{r^2}-Br^2\right)R=0.$$

Introducendo la variabile

$$\xi=\frac{\sqrt{2mB}}{\hbar}r^2$$

e le notazioni

$$l(l+1)+\frac{2mA}{\hbar^2}=2s(2s+1), \qquad \sqrt{\frac{2m}{B}}\frac{E}{\hbar}=4(n+s)+3,$$

otteniamo l'equazione

$$\xi R''+\frac{3}{2}R'+\left[n+s+\frac{3}{4}-\frac{\xi}{4}-\frac{s\left(s+\frac{1}{2}\right)}{\xi}\right]R=0.$$

La soluzione cercata si comporta asintoticamente per $\xi\to\infty$ come $e^{\xi/2}$, e per piccoli valori di ξ è proporzionale a ξ^s, dove con s si intende il valore positivo

$$s=\frac{1}{4}\left[-1+\sqrt{(2l+1)^2+\frac{8mA}{\hbar^2}}\right].$$

Pertanto cerchiamo la soluzione nella forma

$$R=e^{-\xi/2}\xi^s w$$

ed otteniamo per w l'equazione

$$\xi w''+\left(2s+\frac{3}{2}-\xi\right)w'+nx=0,$$

da cui

$$w = F\left(-n,\ 2s+\frac{3}{2},\ \xi\right),$$

dove n deve essere un numero intero non negativo. Di conseguenza, per i livelli energetici si ottiene una infinità di valori equidistanti

$$E_n = \hbar\sqrt{\frac{B}{2m}}\left[4n+2+\sqrt{(2l+1)^2+\frac{8mA}{\hbar^2}}\right], \qquad n=0,\ 1,\ 2,\ \ldots$$

§ 37. *Moto in un campo coulombiano (coordinate paraboliche)*

La separazione delle variabili nell'equazione di Schrödinger scritta in coordinate sferiche è sempre possibile per il moto in qualsiasi campo a simmetria centrale. Se il campo è coulombiano, la separazione è possibile anche nelle coordinate dette *paraboliche*. La soluzione del problema del moto in un campo coulombiano in coordinate paraboliche presenta un interesse per lo studio di una serie di problemi in cui una determinata direzione nello spazio è privilegiata, per esempio, per la presenza di un campo elettrico esterno (oltre al campo coulombiano) (§ 77).

Le coordinate paraboliche ξ, η, φ sono definite dalle formule

$$x=\sqrt{\xi\eta}\cos\varphi, \qquad y=\sqrt{\xi\eta}\,\mathrm{sen}\,\varphi, \qquad z=\frac{1}{2}(\xi-\eta),$$

$$r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}=\frac{1}{2}(\xi+\eta) \tag{37,1}$$

o viceversa:

$$\xi=r+z, \qquad \eta=r-z, \qquad \varphi=\mathrm{arctg}\,\frac{y}{x}; \tag{37,2}$$

ξ e η assumono i valori da 0 a ∞, φ da 0 a 2π. Le superfici ξ = costante e η = costante sono paraboloidi di rotazione con asse coincidente con l'asse delle z e con il fuoco nell'origine delle coordinate. Questo sistema di coordinate è ortogonale. L'elemento di lunghezza è dato dall'espressione

$$dl^2=\frac{\xi+\eta}{4\xi}\,d\xi^2+\frac{\xi+\eta}{4\eta}\,d\eta^2+\xi\eta\,d\varphi^2, \tag{37,3}$$

e l'elemento di volume:

$$dV=\frac{1}{4}(\xi+\eta)\,d\xi\,d\eta\,d\varphi. \tag{37,4}$$

Dalla (37,3) risulta per l'operatore di Laplace l'espressione

$$\Delta=\frac{4}{\xi+\eta}\left[\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\xi\frac{\partial}{\partial\xi}\right)+\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\eta\frac{\partial}{\partial\eta}\right)\right]+\frac{1}{\xi\eta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}. \tag{37,5}$$

L'equazione di Schrödinger di una particella in un campo coulombiano attrattivo

$$U = -\frac{1}{r} = -\frac{2}{\xi+\eta}$$

assume la forma

$$\frac{4}{\xi+\eta}\left[\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\xi\frac{\partial\psi}{\partial\xi}\right)+\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\eta\frac{\partial\psi}{\partial\eta}\right)\right]+\frac{1}{\xi\eta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+2\left(E+\frac{2}{\xi+\eta}\right)\psi=0. \tag{37,6}$$

Cerchiamo le autofunzioni Ψ nella forma

$$\psi = f_1(\xi)\, f_2(\eta)\, e^{im\varphi}, \tag{37,7}$$

dove m è il numero quantico magnetico. Sostituendo questa espressione nell'equazione (37,6) moltiplicata per $(\xi+\eta)/4$ e separando le variabili ξ e η, otteniamo per f_1 ed f_2 le equazioni

$$\begin{aligned}\frac{d}{d\xi}\left(\xi\frac{df_1}{d\xi}\right)+\left[\frac{E}{2}\xi-\frac{m^2}{4\xi}+\beta_1\right]f_1=0,\\ \frac{d}{d\eta}\left(\eta\frac{df_2}{d\eta}\right)+\left[\frac{E}{2}\eta-\frac{m^2}{4\eta}+\beta_2\right]f_2=0,\end{aligned} \tag{37,8}$$

dove i « parametri di separazione » β_1, β_2 sono legati dalla relazione

$$\beta_1+\beta_2=1. \tag{37,9}$$

Consideriamo lo spettro energetico discreto ($E<0$). Introduciamo in luogo di E, ξ, η le grandezze

$$n=\frac{1}{\sqrt{-2E}}, \qquad \rho_1=\xi\sqrt{-2E}=\frac{\xi}{n}, \qquad \rho_2=\frac{\eta}{n}, \tag{37,10}$$

dopo di che otteniamo per f_1 l'equazione:

$$\frac{d^2f_1}{d\rho_1^2}+\frac{1}{\rho_1}\frac{df_1}{d\rho_1}+\left[-\frac{1}{4}+\frac{1}{\rho_1}\left(\frac{|m|+1}{2}+n_1\right)-\frac{m^2}{4\rho_1^2}\right]f_1=0 \tag{37,11}$$

e un'equazione analoga per f_2, avendo introdotto anche le notazioni

$$n_1=-\frac{|m|+1}{2}+n\beta_1, \qquad n_2=-\frac{|m|+1}{2}+n\beta_2. \tag{37,12}$$

Come è stato fatto per l'equazione (36,4), si trova che f_1 si comporta per grandi valori di ρ_1 come $e^{-\rho_1/2}$, e per piccoli valori di ρ_1 come $\rho_1^{|m|/2}$. Conformemente a ciò cerchiamo la soluzione della equazione (37,11) nella forma

$$f_1(\rho_1)=e^{-\rho_1/2}\rho_1^{|m|/2}w_1(\rho_1)$$

(e analogamente per f_2), e troviamo per w_1 l'equazione

$$\rho_1 w_1''+(|m|+1-\rho_1)\,w_1'+n_1w_1=0.$$

Ritroviamo cosí l'equazione di una funzione ipergeometrica confluente. La soluzione che soddisfa le condizioni di limitatezza è

$$w_1 = F(-n_1, |m|+1, \rho_1),$$

dove n_1 deve essere un numero intero positivo.

In tal modo, ogni stato stazionario dello spettro discreto è determinato in coordinate paraboliche da tre numeri interi: i « numeri quantici parabolici » n_1 e n_2 e il numero quantico-magnetico m. Dalle (37,9) e (37,12) per n (« numero quantico principale ») si ha

$$n = n_1 + n_2 + |m| + 1. \tag{37,13}$$

Per i livelli energetici si arriva, ovviamente, al risultato di prima (36,9).

Per un dato n il numero $|m|$ può assumere n diversi valori da 0 a $n-1$. Per n e $|m|$ fissati il numero n_1 assume $n-|m|$ valori da 0 a $n-|m|-1$. Considerando ancora il fatto che per un dato $|m|$ si possono anche scegliere delle funzioni con $m = \pm|m|$, troviamo che per un dato n si hanno in totale

$$2\sum_{m=1}^{n-1}(n-m)+(n-0)=n^2$$

diversi stati, ciò che è conforme al risultato ottenuto nel § 36.

Le funzioni d'onda dello spettro discreto $\psi_{n_1n_2m}$ debbono essere normalizzate con la condizione

$$\int |\psi_{n_1n_2m}|^2 dV = \frac{1}{4}\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^{2\pi} |\psi_{n_1n_2m}|^2 (\xi+\eta)\, d\varphi\, d\xi\, d\eta = 1. \tag{37,14}$$

Le funzioni normalizzate hanno la forma

$$\psi_{n_1n_2m} = \frac{\sqrt{2}}{n^2} f_{n_1m}\left(\frac{\xi}{n}\right) f_{n_2m}\left(\frac{\eta}{n}\right)\frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \tag{37,15}$$

dove

$$f_{pm}(\rho) = \frac{1}{|m|!}\sqrt{\frac{(p+|m|)!}{p!}}\, F(-p, |m|+1, \rho)\, e^{-\rho/2}\rho^{|m|/2}. \tag{37,16}$$

Le funzioni d'onda in coordinate paraboliche, contrariamente a quelle in coordinate sferiche, non sono simmetriche rispetto al piano $z=0$. Per $n_1 > n_2$ la probabilità che la particella si trovi nel semispazio $z>0$ è maggiore di quella relativa al semispazio $z<0$, e viceversa per $n_1 < n_2$.

Allo spettro continuo ($E>0$) corrisponde uno spettro continuo di valori reali dei parametri β_1, β_2 nelle equazioni (37,8) (che sono sempre legate dalla relazione (37,9)). Non scriveremo qui le funzioni d'onda corrispondenti. Le equazioni (37,8), considerate come le

equazioni per gli « autovalori » delle grandezze β_1, β_2, hanno (per $E > 0$) anche uno spettro di valori complessi. Le funzioni d'onda corrispondenti saranno date nel § 135 dove verranno usate per risolvere il problema della diffusione in un campo coulombiano.

L'esistenza degli stati stazionari $| n_1 n_2 m >$ è dovuta all'esistenza di una nuova legge di conservazione (36,29). In questi stati, le grandezze $l_z = m$ e A_z, come anche l'energia, hanno valori ben determinati. Calcolando gli elementi di matrice diagonali dell'operatore $\hat{A}_z$, troviamo che

$$A_z = \frac{n_1 - n_2}{n}. \tag{37,17}$$

Inoltre, $u_z = n_1 - n_2$, e le proiezioni dei « momenti angolari » $\mathbf{j}_1$ e $\mathbf{j}_2$ sono:

$$j_{1z} = \frac{1}{2}(m + n_1 - n_2) \equiv \mu_1, \qquad j_{2z} = \frac{1}{2}(m - n_1 + n_2) \equiv \mu_2. \tag{37,18}$$

Queste proprietà degli stati $| n_1 n_2 m >$ (o, cosa equivalente, $| n \mu_1 \mu_2 >$) permettono di individuare facilmente il legame tra le loro funzioni d'onda e le funzioni d'onda degli stati $| nlm >$. Poiché $\mathbf{l} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$, il passaggio da uno di questi modi di descrizione all'altro si riduce al problema di trovare le funzioni d'onda quando si compongono due momenti angolari (problema che sarà considerato piú avanti, nel § 106). In termini dei « momenti angolari » $\mathbf{j}_1$ e $\mathbf{j}_2$, gli stati $| nlm >$ e $| n_1 n_2 m >$ sono descritti come $| j_1 j_2 lm >$ e $| j_1 j_2 \mu_1 \mu_2 >$, dove secondo le (36,35) e (37,13) si ha

$$j_1 = j_2 = \frac{n-1}{2} = \frac{n_1 + n_2 + |m|}{2}. \tag{37.19}$$

Conformemente alle formule generali (106,9-106,11), abbiamo

$$\begin{aligned} \psi_{nlm} &= \sum_{\mu_1 + \mu_2 = m} \langle lm \,|\, \mu_1 \mu_2 \rangle \, \psi_{n \mu_1 \mu_2}, \\ \psi_{n \mu_1 \mu_2} &= \sum_{l=0}^{n-1} \langle l, \mu_1 + \mu_2 \,|\, \mu_1 \mu_2 \rangle \, \psi_{nlm} \end{aligned} \tag{37,20}$$

(*D. Park*, 1960).

Capitolo VI

TEORIA DELLE PERTURBAZIONI

§ 38. *Perturbazioni indipendenti dal tempo*

La soluzione esatta dell'equazione di Schrödinger può essere trovata solamente per un numero relativamente piccolo di casi molto semplici. La maggior parte dei problemi di meccanica quantistica porta a equazioni troppo complicate che non si possono risolvere in modo esatto. Tuttavia, nelle condizioni del problema figurano spesso grandezze piccole trascurando le quali il problema si semplifica in modo tale da renderne possibile una soluzione esatta. Allora il primo passo nella risoluzione del problema fisico posto consiste nel trovare la soluzione esatta del problema semplificato e il secondo nel calcolare in modo approssimato le correzioni dovute ai termini piccoli trascurati nel problema semplificato. Il metodo generale che permette di calcolare queste correzioni si chiama *teoria delle perturbazioni.*

Supponiamo che l'hamiltoniano del sistema fisico considerato abbia la forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V},$$

dove V è una piccola correzione (*perturbazione*) dell'operatore « imperturbato » $\hat{H}_0$. Nei §§ 38-39 considereremo le perturbazioni V non dipendenti esplicitamente dal tempo (la stessa ipotesi riguarda anche $\hat{H}_0$). Le condizioni necessarie perché l'operatore $\hat{V}$ possa essere considerato come « piccolo » rispetto all'operatore $\hat{H}_0$ saranno dedotte piú avanti.

Il problema della teoria delle perturbazioni per lo spettro discreto può essere formulato nel modo seguente. Si suppone che siano note le autofunzioni $\psi_n^{(0)}$ e gli autovalori $E_n^{(0)}$ dello spettro discreto dell'operatore imperturbato $\hat{H}_0$, cioè che siano note le soluzioni esatte dell'equazione

$$\hat{H}_0 \psi^{(0)} = E^{(0)} \psi^{(0)}. \tag{38,1}$$

Si chiede di trovare le soluzioni approssimate dell'equazione

$$\hat{H}\psi = (\hat{H}_0 + \hat{V})\,\psi = E\psi, \tag{38,2}$$

cioè le espressioni approssimate delle autofunzioni ψ_n e degli autovalori E_n dell'operatore perturbato $\hat{H}$.

In questo paragrafo partiremo dall'ipotesi che tutti gli autovalori dell'operatore $\hat{H}_0$ siano non degeneri. Inoltre, per rendere piú semplice la deduzione supporremo dapprima che esista solamente uno spettro discreto di livelli energetici.

È comodo condurre i calcoli sin dall'inizio in forma matriciale. A tale scopo sviluppiamo la funzione cercata ψ in serie di funzioni $\psi_n^{(0)}$:

$$\psi = \sum_m c_m \psi_m^{(0)}. \tag{38,3}$$

Sostituendo questo sviluppo nella (38,2), si ottiene

$$\sum_m c_m (E_m^{(0)} + \hat{V}) \psi_m^{(0)} = \sum_m c_m E \psi_n^{(0)},$$

e moltiplicando i due membri di questa uguaglianza per $\psi_k^{(0)*}$ ed integrando, si trova

$$(E - E_k^{(0)}) c_k = \sum_m V_{km} c_m. \tag{38,4}$$

Abbiamo introdotto qui la matrice V_{km} dell'operatore di perturbazione $\hat{V}$, definita mediante le funzioni imperturbate $\psi_m^{(0)}$:

$$V_{km} = \int \psi_k^{(0)*} \hat{V} \psi_m^{(0)} \, dq. \tag{38,5}$$

Cerchiamo ora i valori dei coefficienti c_m e dell'energia E sotto forma di serie

$$E = E^{(0)} = E^{(1)} + E^{(2)} + \ldots, \quad c_m = c_m^{(0)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \ldots,$$

dove le quantità $E^{(1)}$, $c_m^{(1)}$ sono dello stesso ordine di grandezza della perturbazione $\hat{V}$, le quantità $E^{(2)}$, $c_m^{(2)}$ sono del secondo ordine, ecc.

Determiniamo le correzioni all'n - esimo autovalore e autofunzione; poniamo a tale scopo: $c_n^{(0)} = 1$, $c_m^{(0)} = 0$, $m \neq n$. Per trovare la prima approssimazione, sostituiamo nell'equazione (38,4) $E = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$ e $c_k = c_k^{(0)} + c_k^{(1)}$ conservando solamente i termini del primo ordine. L'equazione con $k = n$ dà

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{V} \psi_n^{(0)} \, dq. \tag{38,6}$$

Pertanto in prima approssimazione la correzione all'autovalore $E_n^{(0)}$ è uguale al valore medio della perturbazione nello stato $\psi_n^{(0)}$.

L'equazione (38,4) con $k \neq n$ dà

$$c_k^{(1)} = \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad k \neq n, \tag{38,7}$$

mentre $c_n^{(1)}$ resta arbitrario e deve essere scelto in modo tale che la funzione $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}$ sia normalizzata, a meno di termini del primo ordine. A tale scopo occorre porre $c_n^{(1)} = 0$. Infatti, la funzione

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m{}' \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \tag{38,8}$$

(l'apice apposto al simbolo di sommatoria significa che nella somma su m occorre omettere il termine contenente $m = n$) è ortogonale a $\psi_n^{(0)}$, e perciò l'integrale di $|\psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}|^2$ differisce dall'unità solo per una grandezza del secondo ordine.

La formula (38,8) dà la correzione in prima approssimazione alle funzioni d'onda. Da essa, tra l'altro, si vede quali sono le condizioni di applicabilità del metodo considerato. Precisamente, deve valere la disuguaglianza

$$|V_{mn}| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|, \tag{38,9}$$

cioè gli elementi di matrice della perturbazione debbono essere piccoli rispetto alle differenze corrispondenti dei livelli energetici imperturbati.

Determiniamo ancora la correzione in seconda approssimazione all'autovalore $E_n^{(0)}$. A tale scopo sostituiamo nella (38,4) $E = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}$, $c_k = c_k^{(0)} + c_k^{(1)} + c_k^{(2)}$ e consideriamo i termini del secondo ordine. L'equazione con $k = n$ dà

$$E_n^2 c_n^{(0)} = \sum_m{}' V_{nm} c_m^1,$$

da cui

$$E_n^{(2)} = \sum_m{}' \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{38,10}$$

(abbiamo preso $c_m^{(1)}$ dalla (38,7) e tenuto conto che, essendo l'operatore $\hat{V}$ hermitiano, $V_{mn} = V_{nm}^*$).

Osserviamo che la correzione del secondo ordine alla energia dello stato fondamentale è sempre negativa. Infatti, se $E_n^{(0)}$ corrisponde al valore minimo, tutti i termini della somma (38,10) sono negativi.

Le approssimazioni successive si possono calcolare in modo analogo.

I risultati ottenuti si generalizzano direttamente al caso in cui l'operatore $\hat{H}_0$ ha anche uno spettro continuo (si tratta però sempre della perturbazione di uno stato dello spettro discreto). A tale scopo occorre solamente aggiungere alle somme sullo spettro discreto gli integrali corrispondenti allo spettro continuo. Indicheremo i diversi stati dello spettro continuo con l'indice ν che assume un insieme continuo di valori; per ν si intende convenzionalmente l'insieme dei valori delle grandezze sufficienti per determinare completamente

gli stati (se gli stati dello spettro continuo sono degeneri, ciò che si verifica quasi sempre, allora l'assegnazione della sola energia non è sufficiente per determinare lo stato)[1]). Occorrerà allora, per esempio, scrivere in luogo della (38,8)

$$\psi_n^1 = \sum_m{}' \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} + \int \frac{V_{\nu n}}{E_n^{(0)} - E_\nu} \psi_\nu^{(0)} d\nu \qquad (38,11)$$

e analogamente per le altre formule.

È anche utile scrivere la formula per i valori perturbati degli elementi di matrice di una grandezza fisica qualsiasi f, calcolati a meno dei termini del primo ordine mediante le funzioni $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}$, dove $\psi_n^{(1)}$ è data dalla (38,8). È facile trovare l'espressione seguente:

$$f_{nm} = f_{nm}^{(0)} + \sum_k{}' \frac{V_{nk} f_{km}^{(0)}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \sum_k{}' \frac{V_{km} f_{nk}^{(0)}}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}}. \qquad (38.12)$$

Nella prima somma $k \neq n$, e nella seconda $k \neq m$.

PROBLEMI

1. Determinare la correzione di seconda approssimazione ψ_n^2 alle autofunzioni.

Soluzione. Calcoliamo i coefficienti $c_k^{(2)}$, $k \neq n$, nelle equazioni (38,4) con $k \neq n$ scritte a meno dei termini del terzo ordine, e scegliamo il coefficiente $c_n^{(2)}$ in modo tale che la funzione $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)}$ sia normalizzata a meno dei termini del terzo ordine. Troviamo infine

$$\psi_n^{(2)} = \sum_m{}' \sum_k{}' \frac{V_{mk} V_{kn}}{\hbar^2 \omega_{nk} \omega_{nm}} \psi_m^{(0)} - \sum_m{}' \frac{V_{nn} V_{mn}}{\hbar^2 \omega_{nm}^2} \psi_m^{(0)} - \frac{\psi_n^{(0)}}{2} \sum_m{}' \frac{|V_{mn}|^2}{\hbar^2 \omega_{nm}^2},$$

dove abbiamo introdotto le frequenze

$$\omega_{nm} = \frac{1}{\hbar} (E_n^{(0)} - E_m^{(0)}).$$

2. Determinare la correzione di terza approssimazione agli autovalori dell'energia.

Soluzione. Scrivendo nell'equazione (38,4) con $k = n$ i termini del terzo ordine otteniamo

$$E_n^{(3)} = \sum_k{}' \sum_m{}' \frac{V_{nm} V_{mk} V_{kn}}{\hbar^2 \omega_{mn} \omega_{kn}} - V_{nn} \sum_m{}' \frac{|V_{nm}|^2}{\hbar^2 \omega_{mn}^2}.$$

3. Determinare i livelli energetici di un oscillatore anarmonico lineare con hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} + \alpha x^3 + \beta x^4.$$

---

[1]) In questo caso le funzioni d'onda $\psi_\nu^{(0)}$ debbono essere normalizzate con una funzione δ delle grandezze ν.

Soluzione. Gli elementi di matrice di x^3 e x^4 si possono ottenere direttamente con la regola di moltiplicazione delle matrici, usando l'espressione (23,4) per gli elementi di matrice di x. Per gli elementi di matrice non nulli di x^3 troviamo

$$(x^3)_{n-3,\,n}=(x^3)_{n,\,n-3}=\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{3/2}\sqrt{\frac{n(n-1)(n-2)}{8}},$$

$$(x^3)_{n-1,\,n}=(x^3)_{n,\,n-1}=\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{3/2}\sqrt{\frac{9n^3}{8}}.$$

Gli elementi diagonali non figurano in questa matrice, cosicché la correzione della prima approssimazione dovuta al termine αx^3 nell'hamiltoniano (considerato come perturbazione dell'oscillatore armonico) manca. Quanto alla correzione della seconda approssimazione dovuta a questo termine essa è dello stesso ordine della correzione della prima approssimazione dovuta al termine βx^4. Gli elementi di matrice diagonali di x^4 hanno la forma

$$(x^4)_{n,\,n}=\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^2\frac{3}{4}(2n^2+2n+1).$$

Mediante le formule generali (38,6) e (38,10) troviamo finalmente l'approssimazione seguente per i livelli energetici dell'oscillatore anarmonico:

$$E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)-\frac{15}{4}\frac{\alpha^2}{\hbar\omega}\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^3\left(n^2+n+\frac{11}{30}\right)+$$
$$+\frac{3}{2}\beta\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^2\left(n^2+n+\frac{1}{2}\right).$$

4. Una buca di potenziale sferica con pareti infinitamente alte subisce una piccola deformazione (che non altera il volume), prendendo la forma di un ellissoide di rotazione schiacciato con semiassi $a=b$ e c. Determinare la separazione dei livelli energetici della particella nella buca cosí deformata (*A. B. Migdal*, 1959).

Soluzione. L'equazione della « superficie » della buca è

$$\frac{x^2+y^2}{a^2}+\frac{z^2}{c^2}=1$$

che, sostituendo le variabili $x\to ax/R$, $y\to ay/R$, $z\to cz/R$, si trasforma nell'equazione di una sfera di raggio R: $x^2+y^2+z^2=R^2$. Con la stessa sostituzione l'hamiltoniano della particella $\hat{H}=\hat{\mathbf{p}}^2/2M=-\hbar^2\Delta/2M$ (M è la massa della particella, l'energia ha per origine il fondo della buca) diventa $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{V}$, dove

$$\hat{H}_0=-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta,\quad \hat{V}=-\frac{\hbar^2}{2M}\left[\left(\frac{R^2}{a^2}-1\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)+\left(\frac{R^2}{c^2}-1\right)\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right].$$

In tal modo, il problema del moto nella buca ellissoidale si riduce al problema del moto in una buca sferica. Se l'ellissoide differisce di poco dalla sfera di raggio $R=(a^2c)^{1/3}$, allora si può considerare $\hat{V}$ come una piccola perturbazione. Introducendo il « parametro di eccentricità » β ($|\beta|\ll 1$) secondo le formule

$$a\approx R\left(1-\frac{\beta}{3}\right),\quad c\approx R\left(1+\frac{2\beta}{3}\right),$$

scriviamo l'operatore di perturbazione nella forma

$$\hat{V}=\frac{\beta}{3M}(\hat{\mathbf{p}}^2-3\hat{p}_z^2).$$

Al primo ordine nella teoria delle perturbazioni la variazione dei livelli energetici della particella, rispetto ai livelli nella buca sferica, è:

$$\Delta E_{nlm} = E_{nlm} - E_{nl}^{(0)} = \langle nlm \mid V \mid nlm \rangle$$

(l e m sono rispettivamente il momento angolare della particella e la sua proiezione sull'asse di simmetria dell'ellissoide; n è l'indice che numera i livelli nella buca sferica per un dato l; i livelli non dipendono dal numero m). Osservando che l'espressione $\mathbf{p}^2 - 3p_z^2$ è la componente di un tensore irriducibile lungo l'asse z (tensore con traccia nulla $\delta_{ik}\mathbf{p}^2 - 3p_i p_k$), troviamo, secondo la (107,2) e la (107,6), che l'elemento di matrice $\langle nlm \mid V \mid nlm \rangle$ è proporzionale a $(-1)^m \begin{pmatrix} l & 2 & l \\ -m & 0 & m \end{pmatrix}$ e, di conseguenza, si ha

$$\langle nlm \mid V \mid nlm \rangle = \left(1 - \frac{3m^2}{l(l+1)}\right) \langle nl0 \mid V \mid nl0 \rangle$$

(la tabella dei simboli $3j$ è data alla pag. 513).

Scriviamo ora:

$$\langle nl0 \mid V \mid nl0 \rangle = \frac{2}{3}\beta E_{nl}^{(0)} + \beta \frac{\hbar^2}{M} \left\langle nl0 \left| \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right| nl0 \right\rangle =$$

$$= \frac{2}{3}\beta E_{nl}^{(0)} - \frac{\beta\hbar^2}{M} \int \left| \frac{\partial \psi_{nl0}}{\partial z} \right|^2 r^2\, dr\, do$$

(nel primo termine è stata usata l'equazione di Schrödinger $H_3\psi_{nlm} = E_{nl}^{(0)}\psi_{nlm}$ per la buca sferica, nel secondo è stata fatta un'integrazione per parti). Per la derivata della funzione $\psi_{nl0} = R_{nl}(r)\, Y_{l0}(\theta, \varphi)$, usando l'espressione Y_{l0} nella forma (28,11), troviamo

$$\frac{\partial}{\partial z}\psi_{nl0} = \left(\cos\theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\operatorname{sen}\theta}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}\right)\psi_{nl0} =$$

$$= -\frac{i(l+1)}{[4(l+1)^2-1]^{1/2}}\left(R'_{nl} - \frac{l}{r}R_{nl}\right) Y_{l+1,0} +$$

$$+ \frac{il}{[4l^2-1]^{1/2}}\left(R'_{nl} + \frac{l+1}{r}R_{nl}\right) Y_{l-1,0}.$$

Gli integrali radiali si calcolano mediante le formule

$$\int_0^\infty R_{nl}R'_{nl}r\, dr = -\frac{1}{2}\int_0^\infty R_{nl}^2\, dr,$$

$$\int_0^\infty R'^2_{nl}r^2\, dr = \frac{2M}{\hbar^2}E_{nl}^{(0)} - l(l+1)\int_0^\infty R_{nl}^2\, dr,$$

che si ottengono integrando per parti e usando l'equazione di Schrödinger radiale (33,3)

$$R''_{nl} + \frac{2}{r}R'_{nl} - \frac{l(l+1)}{r^2}R_{nl} = -\frac{2M}{\hbar^2}E_{nl}^{(0)}.$$

I termini contenenti gli integrali di R_{nl}^2 alla fine si eliminano mutuamente, e si ottiene

$$\Delta E_{nlm} + 4\beta \frac{l(l+1)}{(2l-1)(2l+3)} \left[\frac{m^2}{l(l+1)} - \frac{1}{3} \right] E_{nl}^{(0)}.$$

Si osservi che

$$\frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^{l} E_{nlm} = E_{nl}^{(0)},$$

cioè il « centro di gravità » del multipletto non subisce spostamenti.

§ 39. *Equazione secolare*

Vediamo ora il caso in cui l'operatore imperturbato $\hat{H}_0$ ha degli autovalori degeneri. Indichiamo con $\psi_n^{(0)}$, $\psi_{n'}^{(0)}$, ... le autofunzioni relative a uno stesso autovalore dell'energia $E_n^{(0)}$. Come è noto, la scelta di queste funzioni non è univoca: in luogo di esse si possono scegliere s combinazioni lineari indipendenti di queste funzioni (s è l'ordine di degenerazione del livello $E_n^{(0)}$). Ma questa scelta cessa di essere arbitraria se sottoponiamo le funzioni d'onda alla condizione che la loro variazione per effetto di una debole perturbazione sia piccola.

Supponiamo per il momento che $\psi_n^{(0)}$, $\psi_{n'}^{(0)}$, ... siano alcune autofunzioni imperturbate scelte arbitrariamente. Le funzioni esatte nell'approssimazione zero sono delle combinazioni lineari della forma

$$c_n^{(0)}\psi_n^{(0)} + c_{n'}^{(0)}\psi_{n'}^{(0)} + \dots$$

I coefficienti di queste combinazioni si determinano, cosí come le correzioni del primo ordine agli autovalori, nel modo seguente.

Scriviamo le equazioni (38,4) con $k = n, n', \dots$, sostituendo in prima approssimazione $E = E_n^{(0)} + E^{(1)}$, dove sarà sufficiente limitarsi per le grandezze c_k all'approssimazione zero: $c_n = c_n^{(0)}$, $c_{n'} = c_{n'}^{(0)}$, ...; $c_m = 0$ per $m \neq n, n', \dots$ Si ottiene allora

$$E^{(1)}c_n^{(0)} = \sum_{n'} V_{nn'}c_{n'}^{(0)}$$

ovvero

$$\sum_{n'} (V_{nn'} - E^{(1)}\delta_{nn'})\, c_{n'}^{(0)} = 0, \tag{39,1}$$

dove n, n' assumono tutti i valori che numerano gli stati relativi all'autovalore imperturbato dato $E_n^{(0)}$. Questo sistema di equazioni lineari omogenee ha, rispetto alle grandezze $c_n^{(0)}$, soluzioni non nulle a condizione che il determinante formato con i coefficienti delle incognite si annulli. Si ottiene quindi l'equazione

$$|V_{nn'} - E^{(1)}\delta_{nn'}| = 0. \tag{39,2}$$

Questa equazione di grado s in $E^{(1)}$ ha, in generale, s radici reali distinte. Sono precisamente queste radici che costituiscono le correzioni agli autovalori in prima approssimazione. L'equazione (39,2) è detta equazione *secolare*[1]). Osserviamo che la somma delle sue radici è uguale alla somma degli elementi di matrice diagonali V_{nn}, $V_{n'n'}$, . . . (questa somma è il coefficiente di $E^{(1)s-1}$ nell'equazione).

Sostituendo successivamente le radici dell'equazione (39,2) nel sistema (39,1) e risolvendo quest'ultimo, troviamo i coefficienti $c_{n'}^{(0)}$ e otteniano cosí le autofunzioni nell'approssimazione zero.

Per effetto della perturbazione, il livello energetico inizialmente degenere cessa in generale di essere tale (le radici dell'equazione (39,2) sono generalmente distinte); si dice che la perturbazione «rimuove» la degenerazione. Questa rimozione della degenerazione può essere completa o parziale (nell'ultimo caso, dopo l'applicazione della perturbazione, l'ordine di degenerazione risulta comunque diminuito rispetto all'iniziale).

Per varie ragioni può succedere che tutti gli elementi di matrice della transizione all'interno di un gruppo di stati reciprocamente degeneri n, n', . . . siano abbastanza piccoli (o persino nulli). Allora può essere opportuno, oltre che tener conto, al primo ordine, degli elementi di matrice $V_{nn'}$ tener conto anche, al secondo ordine, degli elementi di matrice V_{nm} per le transizioni tra stati con energie diverse ($m \neq n, n'$, . . .). Facciamo questo, tenendo conto, al secondo ordine, degli elementi di matrice V_{mn}.

Nell'equazione (38,4) con $k = n$ nel primo membro poniamo $E = E_n^{(0)} + E^{(1)}$ (conserviamo la notazione $E^{(1)}$ per la correzione all'energia nell'approssimazione considerata), e in luogo di c_n scriviamo $c_n^{(0)}$. Poiché $c_m^{(0)} = 0$ per tutti gli $m \neq n, n'$, . . ., si ha

$$E^{(1)}c_n^{(0)} = \sum_m V_{nm}c_m^{(1)} + \sum_{n'} V_{nn'}c_{n'}^{(0)}. \tag{39,3}$$

Quanto alle equazioni (38,4) con $k = m \neq n, n'$, . . ., esse, al primo ordine, danno,

$$(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})\, c_m^{(1)} = \sum_{n'} V_{mn'}c_{n'}^{(0)},$$

da cui

$$c_m^{(1)} = \sum_{n'} \frac{V_{mn'}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}\, c_{n'}^{(0)}.$$

Sostituendo quest'espressione nella (39,3), troviamo

$$E^{(1)}c_n^{(0)} = \sum_{n'} c_{n'}^{(0)} \left(V_{nn'} + \sum_m \frac{V_{nm}V_{mn'}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right).$$

[1]) Denominazione mutuata dalla meccanica celeste.

Questo sistema di equazioni sostituisce ora il sistema (39,1); la condizione di compatibilità di queste equazioni riconduce all'equazione secolare che differisce dalla (39,2) per la sostituzione

$$V_{nn'} \to V_{nn'} + \sum_m \frac{V_{nm}V_{mn'}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \tag{39,4}$$

PROBLEMI

1. Determinare le correzioni in prima approssimazione all'autovalore e le funzioni esatte in approssimazione zero di un livello doppiamente degenere.

Soluzione. L'equazione (39,2) diventa qui

$$\begin{vmatrix} V_{11} - E^{(1)} & V_{21} \\ V_{12} & V_{22} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

(gli indici 1, 2 corrispondono a due autofunzioni imperturbate scelte arbitrariamente $\psi_1^{(0)}$ e $\psi_2^{(0)}$ del livello doppiamente degenere dato). Risolvendo questa equazione, troviamo

$$E^{(1)} = \frac{1}{2}\left[V_{11} + V_{22} \pm \hbar\omega^{(1)}\right], \tag{1}$$

dove è stata introdotta la notazione

$$\hbar\omega^{(1)} = \sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4\,|V_{12}|^2}$$

per la differenza di due valori della correzione $E^{(1)}$. Risolvendo quindi le equazioni (39,1) con questi valori di $E^{(1)}$, si ottengono i coefficienti delle funzioni normalizzate esatte in approssimazione zero $\psi^{(0)} = c_1^{(0)}\psi_1^{(0)} + c_2^{(0)}\psi_2^{(0)}$

$$\begin{aligned} c_1^{(0)} &= \left\{ \frac{V_{12}}{2\,|V_{12}|}\left[1 \pm \frac{V_{11} - V_{22}}{\hbar\omega^{(1)}}\right]\right\}^{1/2}, \\ c_2^{(0)} &= \pm\left\{ \frac{V_{21}}{2\,|V_{12}|}\left[1 \mp \frac{V_{11} - V_{22}}{\hbar\omega^{(1)}}\right]\right\}^{1/2}. \end{aligned} \tag{2}$$

2. Dedurre le formule della correzione in prima approssimazione alle autofunzioni e in seconda approssimazione agli autovalori.

Soluzione. Supporremo che come $\psi_n^{(0)}$ siano state prese le funzioni esatte d'ordine zero. La matrice $V_{nn'}$ determinata mediante queste funzioni è evidentemente diagonale rispetto agli indici n, n' (relativi ad uno stesso gruppo di funzioni del livello degenere), e inoltre gli elementi diagonali V_{nn}, $V_{n'n'}$ sono uguali alle corrispondenti correzioni in prima approssimazione $E_n^{(1)}$, $E_{n'}^{(1)}$, ...

Consideriamo la perturbazione dell'autofunzione $\psi_n^{(0)}$, in modo che in approssimazione zero si ha $E = E_n^{(0)}$, $c_n^{(0)} = 1$, $c_m^{(0)} = 0$ per $m \neq n$. In prima approssimazione $E = E_n^{(0)} + V_{nn}$, $c_n = 1 + c_n^{(1)}$, $c_m = c_m^{(1)}$. Scriviamo l'equazione del sistema generale (38,4) con $k \neq n, n', \ldots$, conservando in essa i termini del primo ordine:

$$(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})\, c_k^{(1)} = V_{kn} c_n^{(0)} = V_{kn},$$

da cui

$$c_k^{(1)} = \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad \text{se } k \neq n, n', \ldots \tag{1}$$

Scriviamo ora l'equazione con $k = n'$, conservando in essa i termini del secondo ordine:

$$E_n^{(1)} c_{n'}^{(1)} = V_{n'n'} c_{n'}^{(1)} + \sum_m{}' V_{n'm} c_m^{(1)}$$

(nella somma in m omettiamo i termini con $m = n, n', \ldots$). Sostituendo $E_n^{(1)} = V_{nn}$ e l'espressione (1) per $c_m^{(1)}$, otteniamo per $n' \neq n$

$$c_{n'}^{(1)} = \frac{1}{(V_{nn} - V_{n'n'})} \sum_m{}' \frac{V_{n'm} V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{2}$$

(il coefficiente $c_n^{(1)}$, in questa approssimazione è nullo). Le formule (1) e (2) determinano la correzione di prima approssimazione $\psi_n^{(1)} = \sum_m c_m^{(1)} \psi_m^{(0)}$ alle autofunzioni[1]).

Infine, scrivendo i termini del secondo ordine nell'equazione (38,4) con $k = n$, otteniamo per la correzione in seconda approssimazione all'energia la formula

$$E_n^{(2)} = \sum_m{}' \frac{V_{nm} V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \tag{3}$$

coincidente formalmente con la (38,10).

3. Nell'istante iniziale $t = 0$ il sistema si trova nello stato $\psi_1^{(0)}$ relativo ad un livello doppiamente degenere. Determinare la probabilità che in un istante successivo t il sistema si trovi in un altro stato $\psi_2^{(0)}$ con la stessa energia; la transizione avviene per effetto di una perturbazione costante.

Soluzione. Scriviamo le funzioni esatte in approssimazione zero:

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2, \quad \psi' = c_1' \psi_1 + c_2' \psi_2,$$

dove c_1, c_2 e c_1', c_2' sono due coppie di coefficienti dati dalle formule (2) del problema 1 (per brevità, omettiamo ovunque l'indice (0)).

Viceversa:

$$\psi_1 = \frac{c_2' \psi - c_2 \psi'}{c_1 c_2' - c_1' c_2}.$$

Le funzioni ψ e ψ' si riferiscono a stati con energie perturbate $E + E^{(1)}$ e $E + E^{(1)\prime}$, dove $E^{(1)}$ e $E^{(1)\prime}$ sono i due valori della correzione (1) del problema 1. Introducendo i fattori temporali, passiamo alla funzione d'onda dipendente dal tempo.

$$\Psi_1 = \frac{e^{-\frac{i}{\hbar} Et}}{c_1 c_2' - c_1' c_2} \left[c_2' \psi e^{-\frac{i}{\hbar} E^{(1)} t} - c_2 \psi' e^{-\frac{i}{\hbar} E^{(1)\prime} t} \right]$$

(nell'istante $t = 0$ $\Psi_1 = \psi_1$). Infine, esprimendo di nuovo ψ, e ψ' in funzione di ψ_1, ψ_0, otteniamo Ψ_1 sotto forma di combinazione lineare di ψ_1, ψ_0 con coefficienti dipendenti dal tempo. Il quadrato del modulo del coefficiente di ψ_2 dà la

[1]) Richiamiamo l'attenzione sul fatto che la condizione di piccolezza delle quantità (1) e (2) (e quindi la condizione necessaria perché il metodo della teoria delle perturbazioni sia applicabile) richiede sempre che siano osservate le condizioni (38,9) soltanto per le transizioni tra gli stati relativi ai diversi livelli energetici. Quanto alle transizioni tra gli stati relativi a uno stesso livello degenere, di esse l'equazione secolare dà conto in maniera in un certo senso esatta.

probabilità di transizione cercata w_{21}. Il calcolo, con l'aiuto delle formule (1) e (2) del problema 1, dà

$$w_{21} = 2\frac{|V_{12}|^2}{(\hbar\omega^{(1)})^2}[1-\cos\omega^{(1)}t].$$

Si vede che la probabilità oscilla periodicamente con la frequenza $\omega^{(1)}$. Per tempi t piccoli rispetto al periodo corrispondente, l'espressione fra parentesi quadre, e con essa la probabilità w_{21}, è proporzionale a t^2:

$$w_{21} = \frac{1}{\hbar^2}|V_{12}|^2 t^2;$$

questa formula si ottiene molto facilmente usando il metodo che verrà esposto nel paragrafo prossimo (usando l'equazione (40,4)).

§ 40. *Perturbazioni dipendenti dal tempo*

Passiamo ora a studiare le perturbazioni dipendenti esplicitamente dal tempo. Non si può piú parlare di correzioni agli autovalori dell'energia, perché, essendo l'hamiltoniano dipendente dal tempo (tale è l'operatore perturbato $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$), l'energia non si conserva piú cosicché gli stati stazionari non esistono. Il problema consiste qui nel calcolo approssimato delle funzioni d'onda sulla base delle funzioni d'onda degli stati stazionari del sistema imperturbato.

A tale scopo applichiamo un metodo che corrisponde al noto metodo della variazione delle costanti per la risoluzione delle equazioni differenziali lineari (*P.A.M. Dirac*, 1926). Siano $\Psi_k^{(0)}$ le funzioni d'onda (con il fattore temporale incluso) degli stati stazionari del sistema imperturbato. Allora la soluzione generale dell'equazione d'onda imperturbata può essere scritta nella forma $\Psi = \Sigma\, a_k \Psi_k^{(0)}$. Cercheremo ora la soluzione dell'equazione perturbata

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{V})\Psi \tag{40,1}$$

sotto forma di somma

$$\Psi = \sum_k a_k(t)\Psi_k^{(0)}, \tag{40,2}$$

dove i coefficienti dello sviluppo sono funzioni del tempo. Sostituendo la (40,2) nella (40,1) e ricordando che la funzione $\Psi_k^{(0)}$ soddisfa l'equazione

$$i\hbar\frac{\partial\Psi_k^{(0)}}{\partial t} = \hat{H}_0\Psi_k^{(0)},$$

otteniamo

$$i\hbar\sum_k \Psi_k^{(0)}\frac{da_k}{dt} = \sum_k a_k\hat{V}\Psi_k^{(0)}.$$

Moltiplicando a sinistra i due membri dell'uguaglianza per $\Psi_m^{(0)*}$ e integrando, otteniamo

$$i\hbar \frac{da_m}{dt} = \sum_k V_{mk}(t)\, a_k, \tag{40,3}$$

dove

$$V_{mk}(t) = \int \Psi_m^{(0)*} \hat{V} \Psi_k^{(0)}\, dq = V_{mk} e^{i\omega_{mk} t}, \quad \omega_{mk} = \frac{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}}{\hbar}$$

sono gli elementi di matrice della perturbazione con il fattore temporale incluso (tuttavia, occorre tener presente che per V dipendente esplicitamente dal tempo anche le grandezze V_{mk} sono funzioni del tempo).

Prendiamo come funzione d'onda imperturbata la funzione d'onda dell'n-esimo stato stazionario; allora per i coefficienti della (40,2) si ha: $a_n^{(0)} = 1$, $a_k^{(0)} = 0$ per $k \neq n$. Per determinare la prima approssimazione, cerchiamo a_k nella forma $a_k = a_k^{(0)} + a_k^{(1)}$, sostituendo contemporaneamente nel secondo membro dell'equazione (40,3) (contenente ormai le quantità «piccole» V_{mk}) $a_k = a_k^{(0)}$. Si ottiene

$$i\hbar \frac{da_k^{(1)}}{dt} = V_{kn}(t). \tag{40,4}$$

Per indicare la funzione imperturbata della quale si cerca la correzione, introduciamo un secondo indice nei coefficienti a_k scrivendo

$$\Psi_n = \sum_k a_{kn}(t)\, \Psi_k^{(0)}.$$

Conformemente a ciò, scriviamo il risultato dell'integrazione dell'equazione (40,4) nella forma

$$a_{kn}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \int V_{kn}(t)\, dt = -\frac{i}{\hbar} \int V_{kn} e^{i\omega_{kn} t}\, dt. \tag{40,5}$$

Questa espressione determina le funzioni d'onda della prima approssimazione.

Consideriamo piú dettagliatamente il caso particolarmente importante di una perturbazione periodica nel tempo del tipo

$$\hat{V} = \hat{F} e^{-i\omega t} + \hat{G} e^{i\omega t}, \tag{40,6}$$

dove $\hat{F}$ e $\hat{G}$ sono degli operatori non dipendenti dal tempo. Poiché $\hat{V}$ è hermitiano, deve essere

$$\hat{F} e^{-i\omega t} + \hat{G} e^{i\omega t} = \hat{F}^+ e^{i\omega t} + \hat{G}^+ e^{-i\omega t},$$

da cui ricaviamo $\hat{G} = \hat{F}^+$, ossia

$$G_{nm} = F_{mn}^*. \tag{40,7}$$

Usando questa relazione, abbiamo

$$V_{kn}(t) = V_{kn}e^{i\omega_{kn}t} = F_{kn}e^{i(\omega_{kn}-\omega)t} + F^*_{nk}e^{i(\omega_{kn}+\omega)t}. \qquad (40,8)$$

Sostituendo nella (40,5) e integrando, otteniamo la seguente espressione per i coefficienti dello sviluppo delle funzioni d'onda:

$$a^{(1)}_{kn} = -\frac{F_{kn}e^{i(\omega_{kn}-\omega)t}}{\hbar(\omega_{kn}-\omega)} - \frac{F^*_{nk}e^{i(\omega_{kn}+\omega)t}}{\hbar(\omega_{kn}+\omega)}. \qquad (40,9)$$

Queste espressioni sono applicabili se nessuno dei denominatori è nullo[1]), cioè se per tutti i k (per n dato) si ha

$$E^{(0)}_k - E^{(0)}_n \neq \pm\hbar\omega. \qquad (40,10)$$

Per una serie di applicazioni è opportuno che gli elementi di matrice di una grandezza arbitraria f siano determinati mediante le funzioni d'onda perturbate. Si ha

$$f_{nm}(t) = f^{(0)}_{nm}(t) + f^{(1)}_{nm}(t),$$

dove

$$f^{(0)}_{nm}(t) = \int \Psi^{(0)*}_n \hat{f}\Psi^{(0)}_m\, dq = f^{(0)}_{nm}e^{i\omega_{nm}t},$$

$$f^{(1)}_{nm}(t) = \int (\Psi^{(0)*}_n \hat{f}\Psi^{(1)}_m + \Psi^{(1)*}_n \hat{f}\Psi^{(0)}_m)\, dq.$$

Sostituendo qui

$$\Psi^{(1)}_n = \sum_k a^{(1)}_{kn}\Psi^{(0)}_k$$

con $a^{(1)}_{kn}$ definito dalla formula (40,9), si ottiene facilmente l'espressione cercata

$$f^{(1)}_{nm}(t) = -e^{i\omega_{nm}t}\sum_k \left\{\left[\frac{f^{(0)}_{nk}F_{km}}{\hbar(\omega_{km}-\omega)} + \frac{f^{(0)}_{km}F_{nk}}{\hbar(\omega_{kn}+\omega)}\right]e^{-i\omega t} + \right.$$
$$\left. + \left[\frac{f^{(0)}_{nk}F^*_{mk}}{\hbar(\omega_{km}+\omega)} + \frac{f^{(0)}_{km}F^*_{kn}}{\hbar(\omega_{kn}-\omega)}\right]e^{i\omega t}\right\}. \qquad (40,11)$$

Questa formula è applicabile se nessuno dei termini è grande, cioè se tutte le frequenze ω_{kn}, ω_{km} non sono troppo vicine a ω. Per $\omega = 0$ si ritrova la formula (38,12).

In tutte le formule qui scritte abbiamo supposto discreto lo spettro dei livelli energetici imperturbati. Ma esse si generalizzano immediatamente anche al caso in cui esiste anche uno spettro continuo (si tratta però sempre di perturbare gli stati dello spettro discreto),

[1]) Piú precisamente, essi debbono essere tali da garantire che le quantità $a^{(1)}_{kn}$ si mantengano piccole rispetto all'unità.

aggiungendo semplicemente alle somme sui livelli dello spettro discreto gli integrali appropriati sullo spettro continuo. Occorre allora che nelle formule (40,9) e (40,11) i denominatori $\omega_{kn} \pm \omega$ non si annullino allorché l'energia $E_k^{(0)}$ assume tutti i valori dello spettro discreto, nonché quelli dello spettro continuo. Se, come avviene di solito, lo spettro continuo si trova al di sopra di tutti i livelli dello spettro discreto, allora, per esempio, la condizione (40,10) deve essere completata dalla condizione

$$E_{\min}^{(0)} - E_n^{(0)} > \hbar\omega, \tag{40,12}$$

dove $E_{\min}^{(0)}$ è l'energia del livello piú basso dello spettro continuo.

PROBLEMA

Determinare la variazione dell'n-esima ed m-esima soluzione dell'equazione di Schrödinger per effetto di una perturbazione periodica (del tipo (40,6)) con frequenza ω tale che $E_m^{(0)} - E_n^{(0)} = \hbar(\omega + \varepsilon)$, dove ε è una quantità piccola rispetto a ω.

Soluzione. Il metodo esposto nel testo è qui inapplicabile in quanto il coefficiente $a_{mn}^{(1)}$ nella (40,9) diventa grande. Partiamo di nuovo dalle equazioni esatte (40,3) con $V_{mk}(t)$ definita dalla (40,8). È evidente che l'effetto piú sensibile proviene da quei termini delle somme del secondo membro delle equazioni (40,3) la cui dipendenza dal tempo è data dalla frequenza piccola $\omega_{mn} - \omega$. Omettendo tutti gli altri termini, otteniamo un sistema di due equazioni

$$i\hbar \frac{da_m}{dt} = F_{mn} e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} a_n = F_{mn} e^{i\varepsilon t} a_n$$

$$i\hbar \frac{da_n}{dt} = F_{mn}^* e^{-i\varepsilon t} a_m.$$

Facciamo la sostituzione

$$a_n e^{i\varepsilon t} = b_n$$

e otteniamo le equazioni

$$i\hbar \dot{a}_m = F_{mn} b_n, \quad i\hbar(\dot{b}_n - i\varepsilon b_n) = F_{mn}^* a_m$$

Eliminando da esse a_m, otteniamo

$$\ddot{b}_n - i\varepsilon \dot{b}_n + \frac{1}{\hbar^2} |F_{mn}|^2 b_n = 0.$$

Come coppia di soluzioni indipendenti di queste equazioni si può prendere

$$a_n = A e^{i\alpha_1 t}, \quad a_m = -A \frac{\hbar\alpha_1}{F_{mn}^*} e^{i\alpha_2 t} \tag{1}$$

$$a_n = B e^{-i\alpha_2 t}, \quad a_m = B \frac{\hbar\alpha_2}{F_{mn}^*} e^{-i\alpha_1 t}, \tag{2}$$

dove A, B sono delle costanti (che debbono essere determinate dalla condizione di normalizzazione) e dove si è posto

$$\alpha_1 = -\frac{\varepsilon}{2} + \Omega, \quad \alpha_2 = \frac{\varepsilon}{2} + \Omega, \quad \Omega = \sqrt{\frac{\varepsilon^2}{4} + |\eta|^2},$$

$$\eta = \frac{F_{mn}}{\hbar}.$$

In tal modo, per effetto della perturbazione le funzioni $\Psi_n^{(0)}, \Psi_m^{(0)}$ si trasformeranno in $a_n \Psi_n^{(0)} + a_m \Psi_m^{(0)}$ con a_n, a_m definiti dalla (1) o dalla (2).

Supponiamo che nell'istante iniziale ($t = 0$) il sistema si trovi nello stato $\Psi_m^{(0)}$. Lo stato del sistema negli istanti successivi è determinato da quella particolare combinazione lineare delle due funzioni ottenute che per $t = 0$ si riduce a $\Psi_m^{(0)}$:

$$\Psi = e^{i\varepsilon t/2} \left(\cos \Omega t - \frac{i\varepsilon}{2\Omega} \operatorname{sen} \Omega t \right) \Psi_m^{(0)} - \\ - \frac{i\eta^*}{\Omega} e^{-i\varepsilon t/2} \operatorname{sen} \Omega t \cdot \Psi_n^{(0)}. \tag{3}$$

Il quadrato del modulo del coefficiente di $\Psi_n^{(0)}$ è uguale a

$$\frac{|\eta|^2}{2\Omega^2} (1 - \cos 2\Omega t). \tag{4}$$

Esso determina la probabilità che il sistema si trovi al momento t nello stato $\Psi_n^{(0)}$. Si vede che è una funzione periodica con frequenza 2Ω variante tra 0 e $|\eta|^2/\Omega^2$.

Per $\varepsilon = 0$ (risonanza esatta) la probabilità (4) diventa

$$\frac{1}{2} (1 - \cos 2 |\eta| t).$$

Essa varia periodicamente tra 0 e 1; in altri termini il sistema passa periodicamente dallo stato $\Psi_m^{(0)}$ allo stato $\Psi_n^{(0)}$.

§ 41. *Transizioni per effetto di una perturbazione agente per un tempo finito*

Supponiamo che la perturbazione $V(t)$ agisca solamente per un intervallo di tempo finito (oppure, che $V(t)$ si annulli abbastanza rapidamente per $t \to \pm \infty$). Supponiamo ancora che prima dell'azione della perturbazione (o al limite quando $t \to -\infty$) il sistema si trovi nello stato stazionario n (dello spettro discreto). In un istante successivo arbitrario lo stato del sistema sarà determinato dalla funzione

$$\Psi = \sum_k a_{kn} \Psi_k^{(0)},$$

dove, in prima approssimazione,

$$a_{kn} = a_{kn}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} V_{kn} e^{i\omega_{kn} t}\, dt, \quad k \neq n,$$
$$a_{nn} = 1 + a_{nn}^{(1)} = 1 - \frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} V_{nn}\, dt; \tag{41,1}$$

i limiti d'integrazione nella (40,5) sono scelti in modo tale che per $t \to -\infty$ tutti gli $a_{kn}^{(1)}$ si annullino. Passato il tempo dell'azione della perturbazione (o al limite $t \to \infty$) i coefficienti a_{kn} assumono i valori costanti $a_{kn}(\infty)$, e il sistema viene a trovarsi nello stato descritto dalla funzione d'onda

$$\Psi = \sum_k a_{kn}(\infty)\, \Psi_k^{(0)},$$

che soddisfa nuovamente l'equazione d'onda imperturbata, ma è diversa dalla funzione iniziale $\Psi_n^{(0)}$. Secondo le regole generali, il quadrato del modulo del coefficiente $a_{kn}(\infty)$ determina la probabilità che il sistema abbia l'energia $E_k^{(0)}$, cioè che esso si trovi nel k-esimo stato stazionario.

Per effetto della perturbazione il sistema può passare quindi dallo stato stazionario iniziale a qualsiasi altro stato. La probabilità di transizione dallo stato stazionario iniziale (i-esimo) allo stato stazionario finale (f-esimo) è uguale a[1])

$$w_{fi} = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_{-\infty}^{+\infty} V_{fi} e^{i\omega_{fi} t}\, dt\right|^2. \tag{41,2}$$

Consideriamo ora una perturbazione che, una volta iniziata, continua ad agire indefinitamente (pur restando sempre debole). In altri termini, $V(t)$ tende a zero per $t \to -\infty$ e a un limite finito diverso da zero per $t \to \infty$. La formula (41,2) non può essere applicata qui direttamente, perché l'integrale che essa contiene diverge. Tuttavia, questa divergenza è fisicamente inessenziale e può essere facilmente eliminata. A tale scopo scriviamo, integrando per parti:

$$a_{fi} = -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} V_{fi} e^{i\omega_{fi} t}\, dt = -\frac{V_{fi} e^{i\omega_{fi} t}}{\hbar\omega_{fi}}\Bigg|_{-\infty}^{t} + \int_{-\infty}^{t} \frac{\partial V_{fi}}{\partial t}\frac{e^{i\omega_{fi} t}}{\hbar\omega_{fi}}\, dt.$$

---

[1]) Per uniformità, conveniamo di indicare in seguito (quando si tratta delle probabilità di transizioni) lo stato iniziale e finale rispettivamente con gli indici i e f. Inoltre, conveniamo di scrivere gli indici delle probabilità di transizione nell'ordine fi che si accorda con l'ordine adottato per gli indici degli elementi di matrice.

Il primo termine nel limite inferiore scompare, e nel limite superiore coincide formalmente con i coefficienti dello sviluppo nella formula (38,8) (la presenza del fattore periodico $e^{i\omega_{fi}t}$ è dovuta semplicemente al fatto che gli a_{fi} sono i coefficienti dello sviluppo della funzione d'onda totale Ψ, mentre i c_{fi} nel § 38 sono i coefficienti dello sviluppo della funzione non dipendente dal tempo ψ). È chiaro perciò che il suo limite per $t \to \infty$ determina semplicemente la variazione della funzione d'onda iniziale $\Psi_i^{(0)}$ per effetto della « parte costante » $V(+\infty)$ della perturbazione e, di conseguenza, non ha niente a che fare con le transizioni agli altri stati. Quanto alla probabilità di transizione, essa è determinata dal quadrato del secondo termine

$$w_{fi} = \frac{1}{\hbar^2\omega_{fi}^2}\left|\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial V_{fi}}{\partial t} e^{i\omega_{fi}t}\, dt\right|^2. \tag{41,3}$$

Le formule ottenute valgono anche nel caso in cui la transizione avviene da uno stato dello spettro discreto a uno stato dello spettro continuo. La sola differenza è che si tratta della probabilità di transizione dallo stato dato (i-esimo) agli stati compresi nell'intervallo dei valori di ν_f (vedi § 38) tra ν_f e $\nu_f + d\nu_f$, cosicché, per esempio, occorre scrivere la formula (41,2) come segue

$$dw_{fi} = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_{-\infty}^{\infty} V_{fi} e^{i\omega_{fi}t}\, dt\right|^2 d\nu_f. \tag{41,4}$$

Se la perturbazione $V(t)$ varia « poco » negli intervalli di tempo $\sim 1/\omega_{fi}$, allora il valore dell'integrale nella (41,2) o nella (41,3) è molto piccolo. Al limite, quando la variazione della perturbazione applicata è « infinitamente » lenta, la probabilità di ogni transizione con variazione dell'energia (cioè con frequenza ω_{fi} non nulla) tende a zero. Dunque, se la perturbazione applicata varia abbastanza lentamente (perturbazione *adiabatica*), un sistema che si trovava in uno stato stazionario non degenere persisterà in questo stato (vedi ugualmente § 53).

Nel caso limite inverso in cui la perturbazione è «accesa bruscamente», le derivate $\partial V_{fi}/\partial t$ diventano infinite al « momento dell'accensione ». Dall'integrale $\frac{\partial V_{fi}}{\partial t} e^{i\omega_{fi}t}$ si può allora portare fuori il fattore $e^{i\omega_{fi}t}$ la cui variazione è lenta relativamente a quella di $\frac{\partial V_{fi}}{\partial t}$, prendendo il suo valore in quell'istante. Allora l'espressione si integra e si ottiene

$$w_{fi} = \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2\omega_{fi}^2}. \tag{41,5}$$

Le probabilità di transizione nel caso di perturbazioni istantanee possono essere determinate anche se la perturbazione non è piccola.

Supponiamo che il sistema si trovi in uno stato descritto da un'autofunzione $\psi_i^{(0)}$ dell'hamiltoniano iniziale $\hat{H}_0$. Se la variazione dell'hamiltoniano è istantanea (cioè avviene in un tempo breve rispetto ai periodi $1/\omega_{fi}$ delle transizioni dallo stato considerato i ad altri stati), la funzione d'onda del sistema « non fa in tempo » a variare e resta quella che era prima della perturbazione. Ma essa non sarà più autofunzione del nuovo hamiltoniano $\hat{H}$ del sistema, cioè lo stato $\psi_i^{(0)}$ non è piú stazionario. Per quanto riguarda le probabilità w_{fi} di transizione del sistema a uno dei nuovi stati, esse sono determinate, secondo le regole generali della meccanica quantistica, dai coefficienti dello sviluppo della funzione $\psi_i^{(0)}$ in serie di autofunzioni ψ_f dell'hamiltoniano $\hat{H}$:

$$w_{fi} = \left| \int \psi_i^{(0)} \psi_f^* \, dq \right|^2. \tag{41,6}$$

Mostriamo in che modo questa formula generale si trasforma nella formula (41,5) allorché la variazione dell'hamiltoniano $\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0$ è piccola. Moltiplichiamo le equazioni

$$\hat{H}_0 \psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \psi_i^{(0)}, \quad \hat{H}^* \psi_f^* = E_f \psi_f^*$$

per ψ_f^* e $\psi_i^{(0)}$, rispettivamente, integriamo rispetto a dq e sottraiamo membro a membro. Utilizzando poi il fatto che l'operatore $\hat{H}$ è autoaggiunto, otteniamo

$$(E_f - E_i^{(0)}) \int \psi_f^* \psi_i^{(0)} \, dq = \int \psi_f^* \hat{V} \psi_i^{(0)} \, dq.$$

Se la perturbazione $\hat{V}$ è piccola, si può, in prima approssimazione, sostituire E_f con il livello imperturbato vicino $E_f^{(0)}$, e la funzione d'onda ψ (nel secondo membro dell'uguaglianza) con la funzione corrispondente $\psi_f^{(0)}$. Si ottiene allora

$$\int \psi_f^* \psi_i^{(0)} \, dq = \frac{1}{\hbar \omega_{fi}} \int \psi_f^{(0)*} \hat{V} \psi_i^{(0)} \, dq,$$

e la formula (41,6) si riduce alla (41,5).

PROBLEMI

1. Un oscillatore elettricamente carico nello stato fondamentale è posto istantaneamente in un campo elettrico uniforme. Determinare la probabilità di transizione dell'oscillatore negli stati eccitati per effetto di questa perturbazione.

Soluzione. L'energia potenziale dell'oscillatore nel campo uniforme (che esercita su di esso una forza F) è

$$U(x) = \frac{m\omega^2}{2} x^2 - Fx = \frac{m\omega^2}{2} (x - x_0)^2 + \text{costante},$$

(dove $x_0 = F/m\omega^2$), cioè ha ancora la forma di un oscillatore (con il punto d'equilibrio spostato). Le funzioni d'onda degli stati stazionari dell'oscillatore perturbato sono quindi $\psi_k(x - x_0)$, dove $\psi_k(x)$ sono le funzioni dell'oscillatore (23,12); la funzione d'onda iniziale $\psi_0(x)$ è data dalla (23,13). Mediante queste funzioni e l'espressione (23,11) dei polinomi d'Hermite troviamo

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^{(0)}\psi_k\, dx = \frac{(-1)^k}{\sqrt{2^k\pi k!}}\, e^{-\xi^2/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi\xi_0} \frac{d^k}{d\xi^k} e^{-\xi^2+2\xi\xi_0} d\xi,$$

dove abbiamo introdotto la notazione $\xi_0 = x_0\sqrt{m\omega/\hbar}$. L'integrale, dopo k integrazioni per parti, diventa

$$\xi_0^k \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\xi^2 + \xi\xi_0)\, d\xi = \xi_0^k \sqrt{\pi}\exp(\xi_0^2/4).$$

Per la probabilità di transizione (41,6) si ottiene infine la formula

$$w_{k0} = \frac{\bar{k}^k}{k!} e^{-\bar{k}}, \quad \bar{k} = \frac{\xi_0^2}{2} = \frac{F^2}{2m\hbar\omega^3}.$$

Come funzione di k questa formula è la distribuzione di Poisson con il valore medio di $\bar{k}$.

Il caso in cui è applicabile la teoria delle perturbazioni corrisponde a forze F piccole tali che $\bar{k} \ll 1$. Allora le probabilità di eccitazione sono piccole e diminuiscono rapidamente all'aumentare di k. La piú grande di esse è $w_{10} \approx \bar{k}$.

Viceversa, nel caso di grandi F ($\bar{k} \gg 1$), la probabilità di eccitazione dell'oscillatore diventa fortissima: ossia la probabilità che l'oscillatore resti nello stato normale è $w_{00} = e^{-\bar{k}}$.

2. Il nucleo di un atomo che si trova nello stato fondamentale subisce un urto improvviso e acquista in conseguenza la velocità v; la durata dell'urto τ si suppone piccola rispetto sia ai periodi degli elettroni, che a a/v, essendo a dimensioni atomiche. Determinare la probabilità di eccitazione dell'atomo per effetto di tale urto (*A. B. Migdal*, 1939).

Soluzione. Passiamo al sistema di riferimento K' che si muove con il nucleo dopo l'urto. In forza dell'ipotesi $\tau \ll a/v$, si può supporre che il nucleo non si sia praticamente spostato durante l'urto, in modo che le coordinate degli elettroni nel sistema K' e nel sistema iniziale K immediatamente dopo la perturbazione coincidono. La funzione d'onda iniziale nel sistema K' è

$$\psi_0' = \psi_0 \exp\left(-i\mathbf{q}\sum_a \mathbf{r}_a\right), \quad \mathbf{q} = \frac{m\mathbf{v}}{\hbar},$$

dove ψ_0 è la funzione d'onda dello stato fondamentale quando il nucleo è immobile, e la somma nell'esponente è fatta su tutti gli Z elettroni nell'atomo (vedi problema 2, § 15). La probabilità di transizione al k-esimo stato eccitato è data, secondo la (41,6), dalla formula

$$w_{k0} = \left|\langle k \left| \exp\left(-i\mathbf{q}\sum_a \mathbf{r}_a\right) \right| 0\rangle\right|^2.$$

In particolare, se $qa \ll 1$, sviluppando il fattore esponenziale sotto il segno d'integrazione e osservando che l'integrale di $\psi_k^* \psi_0$ si annulla in virtú della ortogonalità delle funzioni ψ_0 e ψ_k, otteniamo

$$w_{k0} = \left| \langle k \left| \mathbf{q} \sum_a \mathbf{r}_a \right| 0 \rangle \right|^2.$$

3. Determinare la probabilità totale di eccitazione e di ionizzazione dell'atomo d'idrogeno in una « scossa » improvvisa (vedi il problema precedente).

Soluzione. La probabilità cercata può essere calcolata come la differenza

$$1 - w_{00} = 1 - \left| \int \psi_0^2 e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \, dV \right|^2,$$

dove w_{00} è la probabilità che l'atomo resti nello stato fondamentale ($\psi_0 = (\pi a^3)^{-1/2} e^{-r/a}$ è la funzione d'onda dello stato fondamentale dell'atomo d'idrogeno; a il raggio di Bohr). Calcolato l'integrale si ottiene

$$1 - w_{00} = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{4} q^2 a^2\right)^4}.$$

Nel caso limite $qa \ll 1$, questa probabilità tende a zero come $1 - w_{00} \approx q^2 a^2$, e per $qa \gg 1$ tende all'unità come $1 - w_{00} \approx 1 - (2/qa)^8$.

4. Determinare la probabilità che un elettrone esca dallo strato K di un atomo con numero atomico Z molto grande, durante un decadimento β del nucleo. La velocità della particella β è supposta grande rispetto alla velocità dell'elettrone K (*A. B. Migdal, E. L. Feinberg*, 1941).

Soluzione[1]). Nelle condizioni indicate, il tempo che la particella β impiega per attraversare lo strato K è piccolo rispetto al periodo di rivoluzione dell'elettrone, cosicché la variazione della carica del nucleo può essere considerata istantanea. La perturbazione è costituita in questo caso dalla variazione del campo del nucleo $V = 1/r$ in seguito ad una piccola variazione (1 a confronto con Z) della sua carica. Conformemente alla (41,5) la probabilità di transizione di uno dei due elettroni dello strato K con l'energia $E_0 = -Z^2/2$[2]) ad uno stato dello spettro continuo con l'energia $E = k^2/2$ nell'intervallo $dE = k\,dk$ è

$$dw = 2 \frac{4 \, |V_{0k}|^2}{(k^2 + Z^2)^2} \, dk.$$

Nell'integrale che determina l'elemento di matrice V_{0k} il contributo essenziale viene dalla regione delle piccole ($\sim 1/Z$) distanze dal nucleo, dove si può utilizzare come funzione d'onda dello stato dello spettro continuo quella relativa all'atomo di idrogeno. Lo stato finale dell'elettrone deve avere il momento $l = 0$ (che coincide con il momento dello stato iniziale). Usando la funzione R_{10} e la funzione R_{k0}, normalizzata sulla scala $k/2\pi$, ottenute nel § 36 e ricorrendo alla formula (f, 3) dell'Appendice matematica troviamo[3])

$$\left(\frac{1}{r}\right)_{0k} = \frac{4\sqrt{2\pi k}}{\sqrt{1 - e^{-2\pi Z/k}}} \, \frac{(1 + ik/Z)^{iZ/k} (1 - ik/Z)^{-iZ/k}}{(1 + k^2/Z^2)}$$

---

[1]) Nei problemi 4 e 5 usiamo unità atomiche.

[2]) Qui e piú avanti si sfrutta il fatto che lo stato degli elettroni dello strato K è idrogenoide (vedi § 74).

[3]) Nei calcoli è comodo usare unità coulombiane, passando poi a unità atomiche nel risultato finale.

e poiché

$$|(1+i\alpha)^{i/\alpha}|^2 = \exp\left(-2\frac{\operatorname{arctg}\alpha}{\alpha}\right),$$

si ottiene infine

$$dw = \frac{2^7}{Z^4(1+k^2/Z^2)^4} f\left(\frac{k}{Z}\right) k\,dk,$$

dove abbiamo introdotto la notazione

$$f(\alpha) = \frac{1}{1-e^{-2\pi/\alpha}} \exp\left(-4\frac{\operatorname{arctg}\alpha}{\alpha}\right).$$

I valori limiti della funzione $f(\alpha)$ sono:

$$f = e^{-4} \text{ se } \alpha \ll 1, \quad f = \alpha/2\pi \text{ se } \alpha \gg 1.$$

La probabilità totale di ionizzazione dello strato K si ottiene integrando dw su tutte le energie dell'elettrone emesso. Il calcolo numerico dà $w = 0{,}65 \cdot Z^2$.

5. Determinare la probabilità che un elettrone esca dallo strato K di un atomo con grande numero atomico Z durante un decadimento α del nucleo. La velocità della particella α è piccola rispetto alla velocità dell'elettrone K, mentre il tempo impiegato per uscire dal nucleo è piccolo rispetto al periodo di rivoluzione dell'elettrone (*A. B. Migdal*, 1941; *J. Levinger*, 1953).

Soluzione. Dopo l'uscita della particella α la perturbazione agente sull'elettrone ha carattere adiabatico. L'effetto cercato è quindi determinato soprattutto dai tempi vicini al « momento di accensione » della perturbazione che ne altera il carattere adiabatico, allorché la particella α, uscita dal nucleo e muoventesi come particella libera, si trova ancora a distanze piccole rispetto al raggio dell'orbita K. In questo caso, il ruolo della perturbazione V che provoca la ionizzazione dell'atomo è svolto dalla deviazione del campo comune del nucleo e della particella α dal campo puramente coulombiano Z/r. Il momento di dipolo di due particelle con peso atomico 4 e $A-4$ e con carica 2 e $Z-2$, distanti di vt l'una dall'altra (v è la velocità relativa del nucleo e della particella α) è uguale a

$$\frac{2(A-4)-(Z-2)4}{A} vt = \frac{2(A-2Z)}{A} vt.$$

Pertanto il termine di dipolo del campo del nucleo e della particella α è[1])

$$V = \frac{2(A-2Z)}{A} vt \frac{z}{r^3},$$

dove l'asse z è diretto come la velocità $\mathbf{v}$. L'elemento di matrice di questa perturbazione si riduce all'elemento di matrice di z: prendendo l'elemento di matrice dell'equazione del moto dell'elettrone $\ddot{z} = -Zz/r^3$, si ottiene

$$\left(\frac{z}{r^3}\right)_{0k} = \frac{(E-E_0)^2}{Z} z_{0k}.$$

La probabilità di transizione cercata di uno dei due elettroni dello strato K è, secondo la (41,2),

$$dw = 2\left|\int_0^\infty V_{0k} e^{i(E_0-E)t}\,dt\right|^2 dk = \frac{8(A-2Z)^2 v^2}{A^2 Z^2} |z_{0k}|^2 \frac{dk}{2\pi}$$

---

[1]) Se la differenza $A-2Z$ è piccola, può essere indispensabile tenere conto del termine successivo di quadrupolo.

(per calcolare l'integrale abbiamo introdotto nell'espressione integranda un fattore ausiliario di smorzamento $e^{-\lambda t}$, una volta calcolato l'integrale, abbiamo fatto tendere λ a 0 nel risultato ottenuto). Per calcolare l'elemento di matrice di $z = r\cos\theta$, osserviamo che, essendo nello stato iniziale il momento orbitale $l = 0$, $\cos\theta$ ha l'elemento di matrice non nullo soltanto per la transizione allo stato con $l = 1$; pertanto abbiamo

$$|(\cos\theta)_{01}|^2 = (\cos\theta)_{00} = \frac{1}{3}\,\text{e}\,|z_{0k}|^2 = \frac{1}{3}\,|r_{0k}|^2.$$

Calcolando r_{0k} mediante le funzioni radiali R_{00} ed R_{k1}, otteniamo infine

$$dw = \frac{2^{11}(A-2Z)^2 v^2}{3A^2Z^6\left(1+\frac{k^2}{Z^2}\right)^5} f\left(\frac{k}{Z}\right) k\,dk$$

(la funzione f è stata definita nel problema 4).

§ 42. *Transizioni per effetto di una perturbazione periodica*

Risultati di altro tipo si ottengono per la probabilità di transizione a stati dello spettro continuo per effetto di una perturbazione periodica. Supponiamo che in un istante iniziale $t = 0$ il sistema si trovi nell'i-esimo stato stazionario dello spettro discreto. La frequenza ω della perturbazione periodica verrà supposta tale che

$$\hbar\omega > E_{\min} - E_i^{(0)}, \tag{42,1}$$

dove $E_{\min}$ è il valore dell'energia dal quale comincia lo spettro continuo.

Dai risultati del § 40 è evidente a priori che il ruolo principale sarà sostenuto dagli stati dello spettro continuo con energie E_f nell'immediata prossimità dell'energia di « risonanza » $E_i^{(0)} + \hbar\omega$ cioè tali che la differenza $\omega_{fi} - \omega$ sia piccola. Per questa stessa ragione negli elementi di matrice (40,8) della perturbazione è sufficiente considerare solo il primo termine (quello con frequenza $\omega_{fi} - \omega$ prossima a zero). Sostituendo questo termine nella (40,5) e integrando, otteniamo:

$$a_{fi} = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t V_{fi}(t)\,dt = -F_{fi}\,\frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}-1}{\hbar(\omega_{fi}-\omega)}. \tag{42,2}$$

Il limite inferiore d'integrazione è stato scelto in modo tale che per $t = 0$ si abbia $a_{fi} = 0$, in accordo con la condizione iniziale posta.

Per il quadrato del modulo di a_{fi} da qui si ricava

$$|a_{fi}|^2 = |F_{fi}|^2 \frac{4\,\text{sen}^2\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}t}{\hbar^2(\omega_{fi}-\omega)^2}. \tag{42,3}$$

È facile vedere che per grandi t la funzione che qui compare può essere considerata proporzionale a t.

A questo scopo osserviamo che vale la formula seguente:

$$\lim_{t\to\infty}\frac{\operatorname{sen}^2 \alpha t}{\pi t\alpha^2} = \delta(\alpha). \tag{42,4}$$

In effetti, per $\alpha \neq 0$ questo limite è nullo, mentre per $\alpha = 0$ si ha $\frac{\operatorname{sen}^2 \alpha t}{t\alpha^2} = t$, cosicché il limite è infinito. Integrando poi in $d\alpha$ da $-\infty$ a $+\infty$ (sostituendo $\alpha t = \xi$), otteniamo

$$\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\operatorname{sen}^2 \alpha t}{t\alpha^2}\,d\alpha = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\operatorname{sen}^2 \xi}{\xi^2}\,d\xi = 1.$$

In tal modo la funzione nel primo membro dell'uguaglianza (42,4) soddisfa effettivamente tutte le condizioni che definiscono una funzione δ.

Conformemente a questa formula, per grandi t possiamo scrivere

$$|a_{fi}|^2 = \frac{1}{\hbar^2}|F_{fi}|^2 \pi t\delta\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}\right)$$

oppure, sostituendo $\hbar\omega_{fi} = E_f - E_i^{(0)}$ e osservando che $\delta(ax) = \delta(x)/a$:

$$|a_{fi}|^2 = \frac{2\pi}{\hbar}|F_{fi}|^2\delta(E_f - E_i^{(0)} - \hbar\omega)\,t.$$

L'espressione $|a_{fi}|^2\,d\nu_f$ è la probabilità di transizione dallo stato iniziale agli stati compresi nell'intervallo dato $d\nu_f$. Si vede che per grandi t essa è proporzionale all'intervallo di tempo trascorso dall'istante $t = 0$. Quanto alla probabilità di transizione dw_{fi} nell'unità di tempo, essa è uguale a[1])

$$dw_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar}|F_{fi}|^2\,\delta(E_f - E_i^{(0)} - \hbar\omega)\,d\nu_f. \tag{42,5}$$

Come era da aspettarsi, essa è diversa da zero soltanto per transizioni a stati con energia $E_f = E_i^{(0)} + \hbar\omega$. Se i livelli energetici dello spettro continuo non sono degeneri, cosicché per ν_f si può intendere il valore della sola energia, l'intero « intervallo » di stati $d\nu_f$ si riduce a uno solo stato con energia $E = E_i^{(0)} + \hbar\omega$ e la probabilità di transizione a questo stato è

$$w_{Ei} = \frac{2\pi}{\hbar}|F_{Ei}|^2. \tag{42,6}$$

---

[1]) È facile verificare che se avessimo tenuto conto del secondo termine da noi omesso nella (40,8) avremmo ottenuto termini ulteriori che, divisi per t, tendono a zero per $t \to +\infty$.

Dal punto di vista metodologico è istruttivo anche un altro procedimento, spesso usato per dedurre la formula (42,5): si suppone che la perturbazione periodica sia accesa non nell'istante determinato $t = 0$, bensí in modo che essa cresca lentamente a partire da $t = -\infty$ secondo la legge esponenziale $e^{\lambda t}$ con la costante positiva λ che si fa poi tendere a zero (*accensione adiabatica*). Di conseguenza, la condizione iniziale $a_{fi} = 0$ è assegnata all'istante $t = -\infty$. L'elemento di matrice della perturbazione assume allora la forma

$$V_{fi}(f) = F_{fi} e^{i(\omega_{fi} - \omega)t + \lambda t},$$

e in luogo della (42,2) scriviamo

$$a_{fi} = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{t} V_{fi}(t)\, dt = -F_{fi} \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t + \lambda t}}{\hbar(\omega_{fi} - \omega - i\lambda)}. \tag{42,7}$$

Da cui

$$|a_{fi}|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |F_{fi}|^2 \frac{e^{2\lambda t}}{(\omega_{fi} - \omega)^2 + \lambda^2}.$$

La probabilità di transizione nell'unità di tempo è data, invece, dalla derivata

$$\frac{d}{dt} |a_{fi}|^2 = 2\lambda |a_{fi}|^2.$$

Osserviamo ora che vale la formula

$$\lim_{\lambda \to 0} \frac{\lambda}{\pi(\alpha^2 + \lambda^2)} = \delta(\alpha), \tag{42,8}$$

nello stesso senso della (42,4). Usando questa relazione e passando al limite per $\lambda \to 0$ troviamo:

$$\frac{d}{dt} |a_{fi}|^2 \to \frac{2\pi}{\hbar^2} |F_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega),$$

e riotteniamo la formula (42,5).

§ 43. *Transizioni nello spettro continuo*

Una delle piú importanti applicazioni della teoria delle perturbazioni è il calcolo della probabilità di transizione nello spettro continuo per effetto di una perturbazione costante (non dipendente dal tempo). Abbiamo già accennato che gli stati dello spettro continuo praticamente sono sempre degeneri. Scegliendo in modo appropriato l'insieme delle funzioni d'onda imperturbate corrispondenti ad un dato livello energetico, possiamo porre il problema nel modo seguente: assumendo che nell'istante iniziale il sistema si trova in uno di questi stati, si chiede di determinare la probabilità di transizione

ad un altro stato con la stessa energia. Per le transizioni dallo stato iniziale i agli stati nell'intervallo tra ν_f e $\nu_f + d\nu_f$ direttamente dalla (42,5) (ponendovi $\omega = 0$ e cambiando le notazioni) ricaviamo

$$dw_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i)\, d\nu_f. \tag{43,1}$$

Come doveva essere, questa espressione è diversa da zero soltanto per $E_f = E_i$: per effetto di una perturbazione costante le transizioni avvengono soltanto tra stati con la stessa energia. Va notato che per le transizioni relative a stati dello spettro continuo la grandezza dw_{fi} non può essere considerata direttamente come probabilità di transizione; essa non ha nemmeno le dimensioni appropriate (1/*sec*). L'espressione (43,1) rappresenta il numero di transizioni nell'unità di tempo e le sue dimensioni dipendono dalla particolare scelta per la normalizzazione delle funzioni d'onda dello spettro continuo[1]).

Calcoliamo la funzione d'onda perturbata che prima dell'azione della perturbazione coincide con la funzione iniziale imperturbata $\psi_i^{(0)}$. Seguendo il metodo esposto alla fine del paragrafo precedente, considereremo la perturbazione come perturbazione accesa adiabaticamente secondo la legge $e^{\lambda t}$ con $\lambda \to 0$. In accordo con la formula (42,7) (ponendovi $\omega = 0$ e cambiando le notazioni) abbiamo

$$a_{fi}^{(1)} = V_{fi} \frac{\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(E_f - E_i)t + \lambda t\right\}}{E_i - E_f + i\lambda}. \tag{43,2}$$

La funzione d'onda perturbata ha la forma

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \int a_{fi}^{(1)} \Psi_f^{(0)}\, d\nu_f,$$

dove l'integrale è esteso a tutto lo spettro continuo[2]). Sostituendovi la (43,2), troviamo

$$\Psi_i = \left[\psi_i^{(0)} + \int V_{fi}\psi_f^{(0)} \frac{d\nu_f}{E_i - E_f + i0}\right] \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_i t\right). \tag{43,3}$$

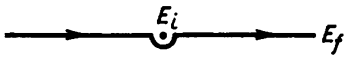
Nel limite $\lambda \to 0$ il fattore $e^{\lambda t}$ è stato sostituito con l'unità. Il termine $+i0$ (che indica il limite di $i\lambda$ al tendere a zero della grandezza positiva λ) determina, invece, il procedimento d'integrazione rispetto alla variabile E_f, il cui differenziale entra come fattore in $d\nu_f$ (cosí

---

[1]) Del gruppo di fenomeni abbracciati dalla teoria esposta fanno parte, ad esempio, diversi tipi di collisioni; il sistema negli stati iniziale e finale rappresenta allora un insieme di particelle libere, mentre il ruolo di perturbazione è sostenuto dalla interazione tra di esse. Con una normalizzazione appropriata delle funzioni d'onda la grandezza (43,1) può risultare allora una sezione d'urto (vedi § 126).

[2]) Se si ha anche uno spettro discreto, in questa formula (e nelle seguenti) all'integrale occorre aggiungere la somma corrispondente sugli stati dello spettro discreto.

come i differenziali delle altre grandezze che caratterizzano gli stati dello spettro continuo). L'espressione integranda nella (43,3) senza il termine $i\lambda$ avrebbe per $E_f = E_i$ un polo nell'intorno del quale l'integrale divergerebbe. Il termine $i\lambda$ sposta questo polo nel semipiano superiore della variabile complessa E_f. Dopo il passaggio al limite $\lambda \to 0$ il polo ritorna sull'asse reale, ma sappiamo ormai che il cammino d'integrazione deve aggirare il polo inferiormente:



(43,4)

Il fattore temporale della (43,3) mostra che questa funzione si riferisce, come doveva essere, alla stessa energia E_i, cosí come la funzione iniziale imperturbata. In altre parole, la funzione

$$\psi_i = \psi_i^{(0)} + \int \frac{V_{fi}}{E_i - E_f + i0} \psi_f^{(0)} \, d\nu_f$$

soddisfa l'equazione di Schrödinger

$$(\hat{H}_0 + \hat{V}) \psi_i = E_i \psi_i.$$

È naturale perciò che questa espressione corrisponda esattamente alla formula (38,8)[1].)

I calcoli fin qui eseguiti corrispondono alla prima approssimazione della teoria delle perturbazioni. Non è difficile calcolare anche la seconda approssimazione. A tale scopo occorre trovare la formula dell'approssimazione successiva per Ψ_i, cosa che si fa facilmente applicando il metodo esposto nel § 38 (poiché conosciamo ora il modo con cui vanno calcolati gli integrali « divergenti »). Un semplice calcolo porta alla formula

$$\Psi_i = \left\{ \psi_i^{(0)} + \int \left[V_{fi} + \int \frac{V_{f\nu} V_{\nu i}}{E_i - E_\nu + i0} \, d\nu \right] \frac{\psi_f^{(0)} \, d\nu_f}{E_i - E_f + i0} \right\} e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t}. \tag{43,5}$$

Confrontando questa espressione con la formula (43,3), possiamo scrivere la formula per la probabilità (o meglio, per il numero di transizioni) per analogia diretta con la (43,1):

$$dw_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V_{fi} + \int \frac{V_{f\nu} V_{\nu i}}{E_i - E_\nu + i0} \, d\nu \right|^2 \delta(E_i - E_f) \, d\nu_f. \tag{43,6}$$

---

[1]) Partendo da questa formula, il modo per calcolare l'integrale può essere stabilito usando la condizione che l'espressione asintotica per ψ_i a grandi distanze contenga soltanto un'onda divergente (vedi § 136).

Può capitare che l'elemento di matrice V_{fi} per la transizione considerata si annulli. Allora l'effetto della prima approssimazione scompare e l'espressione (43,6) diventa

$$dw_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int \frac{V_{f\nu} V_{\nu i}}{E_i - E_\nu} d\nu \right|^2 \delta(E_f - E_i)\, d\nu_f \tag{43,7}$$

(nelle applicazioni di questa formula il punto $E_\nu = E_i$ non è usualmente un polo dell'espressione integranda; il modo con cui l'integrale in dE_ν viene calcolato non è quindi essenziale e lo si può calcolare direttamente lungo l'asse reale).

Degli stati ν, per i quali $V_{f\nu}$ e $V_{\nu i}$ sono differenti da zero, spesso si parla come di stati *intermedi* nella transizione $i \to f$. Si può immaginare che questa transizione avvenga in due tappe: $i \to \nu$ e $\nu \to f$ (s'intende, però, che una tale descrizione non va presa letteralmente). Può capitare che la transizione $i \to f$ sia possibile soltanto attraverso piú stati intermedi successivi. La formula (43,7) si generalizza direttamente a tali casi. Cosí, se sono indispensabili due stati intermedi, allora

$$dw_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int \frac{V_{f\nu'} V_{\nu'\nu} V_{\nu i}}{(E_i - E_{\nu'})(E_i - E_\nu)} d\nu\, d\nu' \right|^2 \delta(E_f - E_i)\, d\nu_f. \tag{43,8}$$

Infine per mettere in luce il significato matematico degli integrali calcolati lungo un cammino del tipo (43,4), diamo la formula

$$\int \frac{f(x)\,dx}{x - a - i0} = \fint \frac{f(x)\,dx}{x - a} + i\pi f(a), \tag{43,9}$$

dove l'integrazione è estesa a un segmento dell'asse reale che include in sé il punto $x = a$. Infatti, girando attorno al polo $x = a$ lungo una semicirconferenza (di raggio ρ), troviamo che l'integrale totale è uguale alla somma degli integrali sull'asse reale dal limite inferiore a $-\rho$ e da ρ al limite superiore e (moltiplicato per $i\pi$) al residuo dell'espressione integranda nel polo. Nel limite $\rho \to 0$ gli integrali lungo l'asse reale si sommano in un integrale esteso all'intero segmento in cui si prende il valore principale (ciò che è indicato con un trattino sul segno d'integrazione); si arriva cosí alla (43,9). Questa formula si può scrivere anche simbolicamente

$$\frac{1}{x - a - i0} = \mathrm{P}\frac{1}{x - a} + i\pi\delta(x - a); \tag{43,10}$$

il simbolo P significa che integrando le funzioni $f(x)/(x - a)$ occorre prendere il valore principale dell'integrale.

§ 44. *Relazione d'indeterminazione per l'energia*

Consideriamo un sistema formato da due parti debolmente interagenti. Supponiamo che in un certo istante sia noto che queste parti hanno valori dell'energia determinati che indichiamo con E ed ε, rispettivamente. Supponiamo che dopo un certo intervallo di tempo Δt venga eseguita una misura dell'energia; essa dà certi valori E' e ε' diversi, in generale, da E e ε. È facile determinare qual è l'ordine di grandezza del valore piú probabile della differenza $E' + \varepsilon' - E - \varepsilon$ che si rivelerà nella misura.

Secondo la formula (42,3) (con $\omega = 0$) la probabilità di transizione del sistema (nel tempo t) da uno stato con energia E ad uno stato con energia E' per effetto di una perturbazione non dipendente dal tempo è proporzionale a

$$\frac{\operatorname{sen}^2 \frac{E'-E}{2\hbar} t}{(E'-E)^2}.$$

Da cui si vede che il valore piú probabile della differenza $E' - E$ è dell'ordine di grandezza di $\hbar/t$.

Applicando questo risultato al caso considerato (la perturbazione è l'interazione fra le due parti del sistema), otteniamo la relazione

$$|E + \varepsilon - E' - \varepsilon'| \, \Delta t \sim \hbar. \tag{44,1}$$

Quindi tanto piú piccolo è l'intervallo di tempo Δt tanto piú grande si rivelerà la variazione dell'energia. È da notare che il suo ordine di grandezza $\hbar/\Delta t$ non dipende dall'entità della perturbazione. La variazione dell'energia determinata dalla relazione (44,1) sarà osservata anche per un'interazione arbitrariamente debole tra le due parti del sistema. Questo risultato è puramente quantistico ed ha un significato fisico profondo. Esso prova che nella meccanica quantistica la legge di conservazione dell'energia può essere verificata mediante due misure soltanto a meno di una grandezza dell'ordine di $\hbar/\Delta t$, dove Δt è l'intervallo di tempo fra le due misure.

La relazione (44,1) è detta spesso relazione d'indeterminazione per l'energia. Va sottolineato tuttavia che il suo significato è essenzialmente diverso da quello della relazione d'indeterminazione $\Delta p \Delta x \sim \hbar$ per la coordinata e la quantità di moto. In quest'ultima, Δp e Δx sono le indeterminazioni nei valori della quantità di moto e della coordinata in uno stesso istante; essa mostra che queste due grandezze non possono avere contemporaneamente valori esattamente determinati. Le energie E e ε, invece, possono essere misurate in ogni istante con la precisione voluta. La grandezza $(E + \varepsilon) - (E' + \varepsilon')$ nella (44,1) è la differenza di due valori esattamente misurati dell'energia $E + \varepsilon$ in due istanti diversi e non l'indeterminazione nei valori dell'energia in un istante determinato.

Se si considera E come energia di un sistema ed ε come energia di uno « strumento di misura », si può dire che l'energia d'interazione fra di essi può essere valutata soltanto a meno di $\hbar/\Delta t$. Indichiamo con ΔE, $\Delta\varepsilon$, . . . gli errori di misura delle grandezze corrispondenti. Nel caso piú favorevole in cui ε e ε' sono note con precisione ($\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon' = 0$), abbiamo

$$\Delta(E - E') \sim \frac{\hbar}{\Delta t}. \tag{44,2}$$

Da questa relazione si possono dedurre conseguenze importanti circa la misura della quantità di moto. Il processo di misura della quantità di moto di una particella (per fissare le idee, parleremo di un elettrone) implica la collisione dell'elettrone con un'altra particella (« misurante ») la cui quantità di moto prima e dopo la collisione può essere considerata nota esattamente[1]). Applicando a questa collisione la legge di conservazione della quantità di moto, si ottengono tre equazioni (tre componenti di un'equazione vettoriale) con sei incognite, ossia le componenti della quantità di moto prima e dopo la collisione. Per aumentare il numero di equazioni, si può realizzare una serie di collisioni successive dell'elettrone con particelle « misuranti » ed applicare ad ognuna la legge di conservazione della quantità di moto. Ma allora aumenta anche il numero di incognite (la quantità di moto dell'elettrone tra le collisioni) e non ci vuole molto per capire che il numero di incognite sarà superiore di tre al numero delle equazioni, qualunque sia il numero delle collisioni. Per misurare la quantità di moto dell'elettrone a ciascuna collisione occorre quindi applicare, oltre alla legge di conservazione della quantità di moto, anche la legge di conservazione dell'energia. Ma come abbiamo visto, quest'ultima può essere applicata soltanto a meno di una quantità dell'ordine di $\hbar/\Delta t$, dove Δt è l'intervallo di tempo tra l'inizio e la fine del processo considerato.

Per semplificare i ragionamenti che seguono è opportuno considerare un esperimento concettuale idealizzato in cui uno specchio piano perfettamente riflettente funge da particella « misurante »; si ha allora una sola componente della quantità di moto, ossia quella perpendicolare alla superficie dello specchio. Le leggi di conservazione della quantità di moto e dell'energia danno le seguenti equazioni che determinano la quantità di moto P della particella

$$p' + P' - p - P = 0, \tag{44,3}$$

$$|\varepsilon' + E' - \varepsilon - E| \sim \frac{\hbar}{\Delta t}. \tag{44,4}$$

---

[1]) Per l'analisi che stiamo qui facendo non importa in che modo si conosca l'energia della particella « misurante ».

(P, E sono la quantità di moto e l'energia della particella p ed ε le stesse quantità per lo specchio; le quantità senza e con apici si riferiscono ai momenti prima e dopo la collisione, rispettivamente). Si possono considerare come note con esattezza le quantità p, p', ε, ε' relative alla particella « misurante », cioè gli errori di misura per esse sono nulli. Per gli errori nelle grandezze restanti, dalle equazioni scritte ricaviamo allora

$$\Delta P = \Delta P', \quad \Delta E' - \Delta E \sim \frac{\hbar}{\Delta t}.$$

Ma

$$\Delta E = \frac{\partial E}{\partial P} = v \Delta P,$$

dove v è la velocità dell'elettrone (prima della collisione), e analogamente

$$\Delta E' = v' \Delta P' = v' \Delta P.$$

Pertanto si ottiene

$$(v'_x - v_x)\, \Delta P_x \sim \frac{\hbar}{\Delta t}. \tag{44,5}$$

Abbiamo aggiunto l'indice x alle velocità e alla quantità di moto per sottolineare che questa relazione vale per ciascuna delle loro componenti separatamente.

Questa è la relazione cercata. Essa mostra che la misura della quantità di moto dell'elettrone (per un dato grado ΔP di precisione) è inevitabilmente legata alla variazione della sua velocità (cioè della quantità di moto stessa). Questa variazione è tanto piú grande quanto minore è la durata del processo di misura stesso. La variazione della velocità può essere resa arbitrariamente piccola soltanto per $\Delta t \to \infty$, ma le misure della quantità di moto, che hanno una durata molto lunga, in generale possono avere senso soltanto per una particella libera. Qui si manifesta con particolare evidenza l'irrepetibilità di una misura della quantità di moto a brevi intervalli di tempo e la natura « duplice » della misurazione nella meccanica quantistica: necessità di fare distinzione tra il valore misurabile di una grandezza e il valore dato dal processo di misura[1]).

Il risultato ottenuto all'inizio di questo paragrafo, basato sulla teoria delle perturbazioni, si può trattare da un altro punto di vista, applicandolo alla disintegrazione di un sistema sotto l'azione di una qualche perturbazione. Sia E_0 un livello energetico del sistema calcolato trascurando completamente la possibilità di una sua disintegrazione. Indichiamo con τ la *vita media* di questo stato del sistema, ossia l'inverso della probabilità di disintegrazione nell'unità di tempo. Troviamo allora nello stesso modo che

[1]) La relazione (44,5), cosí come la spiegazione del significato fisico della relazione d'indeterminazione per l'energia, appartiene a *N. Bohr* (1928).

$$|E_0 - E - \varepsilon| \sim \hbar/\tau, \tag{44,6}$$

dove E, ε sono le energie delle due parti in cui il sistema si disintegra. Ma la somma $E + \varepsilon$ permette di giudicare sull'energia del sistema prima della disintegrazione. Cosí, la relazione ricavata mostra che l'energia di un sistema suscettibile di disintegrazione in uno stato *quasi-stazionario* può essere determinata soltanto a meno di una grandezza dell'ordine di $\hbar/\tau$. Questa grandezza è chiamata di solito *larghezza* Γ del livello. Cosicché

$$\Gamma \sim \hbar/\tau. \tag{44,7}$$

§ 45. *L'energia potenziale come perturbazione*

Un'attenzione particolare merita il caso in cui come perturbazione si può considerare l'energia potenziale totale di una particella in un campo esterno. L'equazione di Schrödinger imperturbata è allora l'equazione del moto libero della particella

$$\Delta\psi^{(0)} + k^2\psi^{(0)} = 0, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{p}{\hbar} \tag{45,1}$$

che ha come soluzioni le onde piane. Lo spettro energetico del moto libero è continuo, cosicché si ha qui un caso originale della teoria delle perturbazioni nello spettro continuo. È opportuno qui ricavare direttamente la soluzione del problema senza ricorrere alle formule generali. L'equazione per la correzione $\psi^{(1)}$ di prima approssimazione alla funzione d'onda è:

$$\Delta\psi^{(1)} + k^2\psi^{(1)} = \frac{2mU}{\hbar^2}\psi^{(0)} \tag{45,2}$$

(U è l'energia potenziale). Come è noto dall'elettrodinamica, la soluzione di questa equazione si può scrivere sotto forma di « potenziali ritardati », cioè[1])

$$\begin{gathered}\psi^{(1)}(x, y, z) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int \psi^{(0)}U(x', y', z')\, e^{ikr}\frac{dV'}{r}, \\ dV' = dx'\,dy'\,dz', \quad r^2 = (x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2.\end{gathered} \tag{45,3}$$

Vediamo quali condizioni deve soddisfare il campo U perché lo si possa considerare come perturbazione. La condizione di applicabilità della teoria delle perturbazioni consiste nella richiesta $\psi^{(1)} \ll \psi^{(0)}$. Sia a l'ordine di grandezza delle dimensioni della regione nello spazio dove il campo è sensibilmente differente da zero. Supponiamo dapprima che l'energia della particella sia cosí piccola che

[1]) Questo è un integrale particolare dell'equazione (45,2) a cui si può aggiungere ancora una qualsiasi soluzione dell'equazione senza il secondo membro (cioè dell'equazione imperturbata (45,1)).

ak risulta o minore o dell'ordine dell'unità. Allora il fattore e^{ikr} dell'espressione integranda nella (45,3) è inessenziale per una stima dell'ordine di grandezza, e l'integrale totale sarà dell'ordine di $\psi^{(0)} \mid U \mid a^2$, cosicché $\psi^{(1)} \sim (ma^2 \mid U \mid/\hbar^2)\, \psi^{(0)}$ e si ottiene la condizione

$$|U| \ll \frac{\hbar^2}{ma^2} \quad (\text{se } ka \lesssim 1). \tag{45,4}$$

Si osservi che l'espressione $\hbar^2/ma^2$ ha un semplice significato fisico: è infatti l'ordine di grandezza dell'energia cinetica che avrebbe la particella qualora fosse racchiusa in un volume di dimensioni lineari a (in quanto, secondo la relazione d'indeterminazione, la sua quantità di moto sarebbe $\sim \hbar/a$).

Consideriamo, in particolare, una buca di potenziale cosí poco profonda che sia soddisfatta la condizione (45,4). È facile vedere che in una tale buca i livelli energetici negativi mancano (*R. Peierls*, 1929); si è già visto questo nel problema del § 33 per il caso particolare di una buca a simmetria sferica. In effetti, per $E = 0$, la funzione d'onda imperturbata si riduce a una costante che possiamo convenire di porre uguale all'unità: $\psi^{(0)} = 1$. Poiché $\psi^{(1)} \ll \psi^{(0)}$, è chiaro che la funzione d'onda del moto nella buca, $\psi = 1 + \psi^{(1)}$, non si annulla in nessun punto; l'autofunzione priva di nodi si riferisce allo stato fondamentale, cosicché $E = 0$ resta il valore minimo possibile dell'energia della particella. Cosí, se la buca non è abbastanza profonda è possibile soltanto un moto infinito della particella: la particella non può essere « catturata » dalla buca. Richiamiamo l'attenzione sul fatto che questo risultato ha uno specifico carattere quantistico: nella meccanica classica una particella può compiere un moto finito in qualsiasi buca di potenziale.

È da sottolineare che tutto ciò che abbiamo detto riguarda soltanto una buca tridimensionale. In una buca a una o due dimensioni (nella quale cioè il campo è funzione soltanto di una o di due coordinate) esistono sempre livelli con energia negativa (vedi problemi alla fine di questo paragrafo). Ciò è dovuto al fatto che nel caso uni- o bidimensionale la teoria delle perturbazioni è in generale inapplicabile se l'energia E è nulla (o molto bassa)[1]).

---

[1]) Nel caso bidimensionale $\psi^{(1)}$ si esprime (come è noto dalla teoria dell'equazione d'onda bidimensionale) sotto forma di integrale analogo a (45,3), dove $\frac{e^{ikr}}{r}\, dx'\, dy'\, dz'$ è sostituito con $i\pi H_0^{(1)}(kr)\, dx'\, dy'$ ($H_0^{(1)}$ è la funzione di Hankel di prima specie di ordine zero) e dove $r = \sqrt{(x'-x)^2 + (y'-y)^2}$. Per $k \to 0$ la funzione di Hankel e con essa tutto l'integrale tendono logaritmicamente all'infinito.

Analogamente, nel caso unidimensionale, si ha sotto il segno di integrale, che determina $\psi^{(1)}$, la grandezza $2\pi i \frac{e^{ikr}}{k}\, dx'$ (dove $r = |x' - x|$), e per $k \to 0$, $\psi^{(1)}$ tende all'infinito come $1/k$.

Per valori di energia grandi, per i quali $ka \gg 1$, il fattore e^{ikr} dell'espressione integranda ha un ruolo essenziale riducendo considerevolmente il valore dell'integrale. La soluzione (45,3) può essere scritta allora sotto un'altra forma, che risulta piú comodo dedurre partendo direttamente dall'equazione (45,2). Prendiamo come asse x la direzione del moto imperturbato; la funzione d'onda imperturbata avrà allora la forma $\psi^{(0)} = e^{ikx}$ (poniamo il fattore costante uguale all'unità). Cerchiamo una soluzione dell'equazione

$$\Delta\psi^{(1)} + k^2\psi^{(1)} = \frac{2m}{\hbar^2} U e^{ikx}$$

sotto la forma $\psi^{(1)} = e^{ikx} f$; avendo supposto k grande, sarà sufficiente conservare in $\Delta\psi^{(1)}$ soltanto i termini in cui il fattore e^{ikx} è derivabile (almeno una sola volta). Per f si ottiene allora l'equazione

$$2ik \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{2mU}{\hbar^2},$$

da cui

$$\psi^{(1)} = e^{ikx} f = -\frac{im}{\hbar^2 k} e^{ikx} \int U\, dx. \tag{45,5}$$

La stima di questo integrale dà $|\psi^{(1)}| \sim m\,|U|\,a/\hbar^2 k$, e quindi la condizione di applicabilità della teoria delle perturbazioni sarà in questo caso

$$|U| \ll \frac{\hbar^2}{ma^2} ka = \frac{\hbar v}{a}, \quad ka \gg 1 \tag{45,6}$$

($v = k\hbar/m$ è la velocità della particella). Sottolineiamo che questa condizione è piú debole della (45,4). Di conseguenza, se è possibile considerare il campo come una perturbazione nel caso di basse energie della particella, ciò è possibile anche per il caso di alte energie, mentre l'inverso non è, in generale, vero[1]).

L'applicabilità al campo coulombiano della teoria delle perturbazioni qui sviluppata richiede un esame particolare. Nel campo $U = \alpha/r$ è impossibile individuare una regione finita dello spazio fuori della quale U sia sensibilmente minore che all'interno di essa. La condizione cercata si può ottenere sostituendo al parametro a nella (45,6) la distanza variabile r; questa sostituzione conduce alla disuguaglianza

$$\frac{\alpha}{\hbar v} \ll 1. \tag{45,7}$$

---

[1]) Nel caso unidimensionale la condizione di applicabilità della teoria delle perturbazioni è data dalla disuguaglianza (45,6) per ogni ka. La deduzione della condizione (45,4) fatta sopra per il caso tridimensionale non è piú possibile nel caso unidimensionale in quanto la funzione $\psi^{(1)}$ cosí costruita diverge, come è stato indicato nella nota alla pag. 197.

Di conseguenza, per grandi energie della particella il campo coulombiano può essere considerato una perturbazione[1]).

Deduciamo infine una formula che determina in modo approssimato la funzione d'onda di una particella di energia E che è ovunque considerevolmente superiore all'energia potenziale U (non si richiede piú che siano soddisfatte altre condizioni). In prima approssimazione la dipendenza della funzione d'onda dalle coordinate è la stessa che per il moto libero (la cui direzione prendiamo per asse x). Conformemente a ciò, cerchiamo ψ nella forma $\psi = e^{ikx}F$, dove F è una funzione delle coordinate che varia lentamente rispetto al fattore e^{ikx} (tuttavia, non si può affermare che essa tende all'unità). Sostituendo nell'equazione di Schrödinger, si ottiene per F l'equazione

$$2ik\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{2m}{\hbar^2}UF, \tag{45,8}$$

da cui

$$\psi = e^{ikx}F = \text{costante}\cdot e^{ikx}\exp\left(-\frac{i}{\hbar v}\int U\,dx\right). \tag{45,9}$$

Questa è l'espressione cercata. È da sottolineare, tuttavia, che essa è inapplicabile a distanze troppo grandi. Nell'equazione (45,8) è stato omesso il termine ΔF contenente le derivate seconde di F. La derivata $\partial^2F/\partial x^2$, cosí come la derivata prima $\partial F/\partial x$, tende a zero a grandi distanze. Per quanto riguarda le derivate rispetto alle coordinate trasversali y, z, esse non tendono a zero e si possono trascurare soltanto se $x \ll ka^2$.

PROBLEMI

1. Determinare il livello energetico in una buca di potenziale unidimensionale di piccola profondità; si supponga soddisfatta la condizione (45,4).

Soluzione. Partiamo dall'ipotesi, confermata dal risultato, che per il livello energetico si abbia $|E| \ll |U|$. Allora, nel secondo membro dell'equazione di Schrödinger

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}(U(x) - E)\psi$$

nella regione della buca si può trascurare E e anche considerare ψ come una costante che, senza perdere la generalità, può essere posta uguale all'unità:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}U.$$

Integriamo questa uguaglianza rispetto a dx tra due punti $\pm x_1$ tali che $a \ll x_1 \ll 1/\varkappa$, dove a è la larghezza della buca e $\varkappa = \sqrt{2m\,|E|}/\hbar$. Dato che

[1]) Occorre tener presente che l'integrale (45,5) con il campo $U = \alpha/r$ diverge (logaritmicamente) per grandi $x/\sqrt{y^2+z^2}$. Perciò la funzione d'onda ottenuta in un campo coulombiano mediante la teoria delle perturbazioni è inapplicabile all'interno di un cono stretto attorno all'asse x.

l'integrale di $U(x)$ converge, si può estendere a destra l'integrazione a tutta la regione tra $-\infty$ e $+\infty$:

$$\frac{d\psi}{dx}\Big|_{-x_1}^{x_1} = \frac{2m}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{+\infty} U\,dx. \tag{1}$$

Lontano dalla buca la funzione d'onda ha la forma $\psi = e^{\pm\varkappa x}$. Sostituendo questa espressione nella (1), otteniamo

$$-2\varkappa = \frac{2m}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{+\infty} U\,dx$$

ovvero

$$|E| = \frac{m}{2\hbar^2}\left(\int_{-\infty}^{+\infty} U\,dx\right)^2.$$

Vediamo che, in accordo con la nostra ipotesi, il valore del livello è una quantità piccola di ordine superiore (secondo) rispetto alla profondità della buca.

2. Determinare il livello energetico in una buca di potenziale bidimensionale $U(r)$ (r è la coordinata polare del piano) di piccola profondità; l'integrale $\int_0^\infty rU\,dr$ si suppone convergente.

Soluzione. Procedendo come nel problema 1, otteniamo nella regione della buca l'equazione

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\psi}{dr}\right) = \frac{2m}{\hbar^2}U.$$

Integrandola rispetto a dr tra 0 e r_1 (dove $a \ll r_1 \ll 1/\varkappa$), abbiamo:

$$\frac{d\psi}{dr}\Big|_{r=r_1} = \frac{2m}{\hbar^2 r_1}\int_0^\infty rU(r)\,dr. \tag{1}$$

Lontano dalla buca l'equazione del moto libero bidimensionale

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\psi}{dr}\right) + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0$$

ha come soluzione (che si annulla all'infinito) $\psi = \text{costante}\cdot H_0^{(1)}(i\varkappa r)$; per valori piccoli della variabile indipendente il termine principale di questa funzione è proporzionale a $\ln \varkappa r$. Tenendo conto di questo, uguagliamo per $r \sim a$, le derivate logaritmiche di ψ calcolate nella buca (il secondo membro della (1)) e fuori di essa, ed otteniamo

$$\frac{1}{a\ln\varkappa a} \approx \frac{2m}{\hbar^2 a}\int_0^\infty U(r)\,r\,dr,$$

da cui

$$|E| \sim \frac{\hbar^2}{ma^2}\exp\left[-\frac{\hbar^2}{m}\left|\int_0^\infty Ur\,dr\right|^{-1}\right].$$

Si vede che il livello energetico è esponenzialmente piccolo rispetto alla profondità della buca.

Capitolo VII

CASO QUASI-CLASSICO

§ 46. *La funzione d'onda nel caso quasi-classico*

Se le lunghezze d'onda di de Broglie delle particelle sono piccole rispetto alle dimensioni caratteristiche L che determinano le condizioni di un dato problema concreto, le proprietà del sistema sono vicine a quelle classiche. (Analogamente a quanto avviene per l'ottica ondulatoria che si riduce a quella geometrica quando la lunghezza d'onda tende a zero).

Studiamo ora in modo particolareggiato le proprietà dei sistemi *quasi-classici*. A tale scopo eseguiamo nella equazione di Schrödinger

$$\sum_a \frac{\hbar^2}{2m_a} \Delta_a \psi + (E - U)\, \psi = 0$$

la sostituzione formale

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar}\sigma}. \tag{46,1}$$

Per la funzione σ otteniamo l'equazione

$$\sum_a \frac{1}{2m_a} (\nabla_a \sigma)^2 - \sum_a \frac{i\hbar}{2m_a} \Delta_a \sigma = E - U. \tag{46,2}$$

Poiché il sistema è supposto quasi-classico nelle sue proprietà, cercheremo σ sotto forma di serie di potenze di $\hbar$

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\hbar}{i}\sigma_1 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \sigma_2 + \dots\ . \tag{46,3}$$

Cominciamo a considerare il caso piú semplice, quello del moto unidimensionale di una particella. L'equazione (46,2) si riduce allora all'equazione

$$\frac{1}{2m}\sigma'^2 - \frac{i\hbar}{2m}\sigma'' = E - U(x) \tag{46,4}$$

(dove l'apice significa la derivazione rispetto alla coordinata x).

In prima approssimazione scriviamo $\sigma = \sigma_0$ e omettiamo nell'equazione il termine contenente $\hbar$:

$$\frac{1}{2m}\sigma_0'^2 = E - U(x).$$

Da cui ricaviamo

$$\sigma_0 = \pm \int \sqrt{2m[E - U(x)]}\, dx.$$

L'espressione integranda non è altro che la quantità di moto classica $p(x)$ della particella espressa in funzione della coordinata. Definendo la funzione $p(x)$ con il segno $+$ davanti al radicale, abbiamo

$$\sigma_0 = \pm \int p\, dx, \quad p = \sqrt{2m(E - U)}, \tag{46,5}$$

come c'era da aspettarsi in base all'espressione limite (6,1) della funzione d'onda[1]).

Il fatto di trascurare nell'equazione (46,4) il termine contenente $\hbar$ è legittimo soltanto nel caso in cui il secondo termine del primo membro dell'uguaglianza è piccolo rispetto al primo, cioè se $\hbar\, |\sigma''/\sigma'^2| \ll 1$ ovvero

$$\left| \frac{d}{dx}\left(\frac{h}{\sigma'}\right) \right| \ll 1.$$

In prima approssimazione abbiamo, in virtú della (46,5), $\sigma' = p$, cosicché possiamo scrivere la condizione ottenuta nella forma

$$\left| \frac{d\lambda\!\!\!^{-}}{dx} \right| \ll 1, \tag{46,6}$$

dove $\lambda\!\!\!^{-} = \lambda/2\pi$, e $\lambda(x) = 2\pi\hbar/p(x)$ è la lunghezza d'onda di de Broglie della particella espressa come funzione di x mediante la funzione classica $p(x)$. Abbiamo ottenuto cosí *una condizione* quantitativa *di quasi-classicità*: la lunghezza d'onda della particella deve variare poco su distanze del suo stesso ordine. L'approssimazione diventa inapplicabile nelle regioni dello spazio in cui questa condizione non è soddisfatta.

La condizione (46,6) può essere scritta in un'altra forma, osservando che

$$\frac{dp}{dx} = \frac{d}{dx}\sqrt{2m(E - U)} = -\frac{m}{p}\frac{dU}{dx} = \frac{mF}{p},$$

---

[1]) Come è noto, $\int p\, dx$ è la parte dell'azione non dipendente dal tempo. L'azione meccanica totale S della particella è $S = -Et \pm \int p\, dx$. Il termine $-Et$ non figura in σ_0 in quanto stiamo considerando una funzione d'onda ψ non dipendente dal tempo.

dove $F = -dU/dx$ è la forza classica agente sulla particella nel campo esterno. Introducendo questa forza, si ottiene

$$\frac{m\hbar\,|F|}{p^3} \ll 1. \tag{46,7}$$

Ne segue che l'approssimazione quasi-classica diventa inapplicabile quando la quantità di moto della particella è troppo piccola. In particolare, essa è chiaramente inapplicabile in prossimità dei *punti d'inversione*, cioè là dove, conformemente alla meccanica classica, la particella si arresterebbe per poi riprendere il moto in direzione opposta. Questi punti sono determinati dall'uguaglianza $p(x) = 0$, cioè $E = U(x)$. Per $p \to 0$ la lunghezza d'onda di de Broglie tende all'infinito, ed è chiaro che essa non può essere considerata piccola.

Sottolineiamo tuttavia che la condizione (46,6) o (46,7) può non essere sufficiente per rendere legittima l'approssimazione quasi-classica. Questa condizione infatti è stata ottenuta mediante la stima dei diversi termini dell'equazione differenziale (46,4), dove però è stato omesso il termine contenente la derivata di ordine superiore. È necessario invece che la condizione di piccolezza sia soddisfatta anche dai termini successivi dello sviluppo nella soluzione di questa equazione, condizione che può non essere garantita dalla piccolezza del termine omesso nell'equazione. Per esempio, se la soluzione $\sigma(x)$ contiene un termine crescente con la coordinata x secondo una legge vicina a quella lineare, la piccolezza della derivata seconda nell'equazione non impedisce che questo termine, a distanze sufficientemente grandi, possa « assumere » valori elevati. Una tale situazione viene a crearsi, in generale, quando il campo si estende a distanze grandi rispetto alla lunghezza caratteristica L sulla quale esso varia sensibilmente (vedi piú avanti la nota relativa alla formula (46,11)); l'approssimazione quasi-classica risulta allora inapplicabile se si vuole osservare il comportamento della funzione d'onda a grandi distanze.

Passiamo ora al calcolo del termine successivo nello sviluppo (46,3). I termini del primo ordine in $\hbar$ dell'equazione (46,4) danno $\sigma_0'\sigma_1' + \sigma_0''/2 = 0$, da cui

$$\sigma_1' = -\frac{\sigma_0''}{2\sigma_0'} = -\frac{p'}{2p}.$$

Integrando troviamo

$$\sigma_1 = -\frac{1}{2}\ln p \tag{46,8}$$

(omettendo la costante d'integrazione).

Sostituendo l'espressione ottenuta nelle (46,1) e (46,3), abbiamo una funzione d'onda della forma

$$\psi = \frac{C_1}{\sqrt{p}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int p\,dx\right) + \frac{C_2}{\sqrt{p}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int p\,dx\right). \qquad (46,9)$$

Il fattore $1/\sqrt{p}$ in questa funzione ammette una interpretazione molto semplice. La probabilità di trovare una particella nei punti con coordinate comprese tra x e $x + dx$ è data dal quadrato $|\psi|^2$, cioè è, in sostanza, proporzionale a $1/p$. Questo è appunto quanto c'era da aspettarsi per una « particella quasi-classica », in quanto nel moto classico il tempo speso dalla particella sul segmento dx è inversamente proporzionale alla velocità (o alla quantità di moto) della particella.

Nelle regioni dello spazio *classicamente inaccessibili*, ove $E < U(x)$, la funzione $p(x)$ è immaginaria pura, cosicché gli esponenti sono reali. La soluzione dell'equazione d'onda in queste regioni si scrive

$$\psi = \frac{C_1}{\sqrt{|p|}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar}\int |p|\,dx\right) + \frac{C_2}{\sqrt{|p|}} \exp\left(\frac{1}{\hbar}\int |p|\,dx\right). \qquad (46,10)$$

Tuttavia, occorre tener presente che la precisione dell'approssimazione quasi-classica non permette di conservare nella funzione d'onda i termini esponenzialmente piccoli rispetto a quelli esponenzialmente grandi; in questo senso, di norma, è inammissibile conservare contemporaneamente entrambi i termini nella (46,10).

Anche se non sorge di solito la necessità di usare nella funzione d'onda i termini di ordine superiore, ricaveremo ancora un altro termine dello sviluppo (46,3) allo scopo di sottolineare alcuni punti relativi alla precisione dell'approssimazione quasi-classica.

I termini dell'ordine di $\hbar^2$ nell'equazione (46,4) danno

$$\sigma_0'\sigma_2' + \frac{1}{2}\sigma_1'^2 + \frac{1}{2}\sigma_1'' = 0,$$

donde (sostituendo la (46,5) e (46,8) per σ_0 e σ_1)

$$\sigma_2' = \frac{p''}{4p^2} - \frac{3p'^2}{8p^3}.$$

Integrando (il primo termine si integra per parti) e introducendo la forza $F = pp'/m$, otteniamo

$$\sigma_2 = \frac{mF}{4p^3} + \frac{m^2}{8}\int \frac{F^2}{p^5}\,dx.$$

La funzione d'onda nell'approssimazione considerata ha la forma

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar}\sigma} = e^{\frac{i}{\hbar}\sigma_0 + \sigma_1}\,(1 - i\hbar\sigma_2)$$

ovvero

$$\psi = \frac{\text{costante}}{\sqrt{p}} \left[1 - \frac{im\hbar}{4} \frac{F}{p^3} - \frac{i\hbar m^2}{8} \int \frac{F^2}{p^5} dx \right] e^{\frac{i}{\hbar} \int p\, dx}. \qquad (46,11)$$

La comparsa dei termini di correzione immaginari nel fattore che precede l'esponenziale equivale alla comparsa della stessa correzione nella fase della funzione d'onda (cioè equivale ad aggiungere un termine all'integrale $\frac{1}{\hbar} \int p\, dx$ nell'esponenziale). Questa correzione risulta proporzionale a $\hbar$, ossia è dell'ordine di $\lambda\!\!\!^{-}/L$.

Il secondo e il terzo termine in parentesi quadre nella (46,11) debbono essere piccoli rispetto a 1. Per il secondo di essi questa condizione coincide con la (46,7), ma per il terzo termine la stima dell'integrale conduce alla condizione (46,7) soltanto se F^2 tende a zero abbastanza rapidamente a distanze $\sim L$.

§ 47. *Condizioni al contorno nel caso quasi-classico*

Sia $x = a$ un punto d'inversione (cosicché $U(a) = E$) e sia $U > E$ per ogni $x > a$, cosicché la regione a destra del punto d'inversione è classicamente inaccessibile. La funzione d'onda inoltrandosi in questa regione deve smorzarsi. Ad una distanza sufficiente dal punto d'inversione essa ha la forma

$$\psi = \frac{C}{2\sqrt{|p|}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \left| \int_a^x p\, dx \right| \right) \quad \text{se } x > a, \qquad (47,1)$$

che corrisponde al primo termine della (46,10). A sinistra del punto d'inversione, invece, la funzione d'onda deve essere rappresentata da una combinazione reale (46,9) di due soluzioni quasi-classiche delle equazioni di Schrödinger:

$$\psi = \frac{C_1}{\sqrt{p}} \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p\, dx \right) + \frac{C_2}{\sqrt{p}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_a^x p\, dx \right) \quad \text{se } x < a. \qquad (47,2)$$

Per determinare i coefficienti di questa combinazione occorre seguire la variazione della funzione d'onda da $x - a$ positivi (dove è valida l'espressione (47,1)) a $x - a$ negativi. Si deve però, allora, attraversare la regione che contiene il punto d'arresto, dove l'approssimazione quasi-classica è inapplicabile e occorre quindi considerare la soluzione esatta dell'equazione di Schrödinger. Per $|x - a|$ piccoli abbiamo

$$E - U(x) \approx F_0 (x - a), \quad F_0 = -\left. \frac{dU}{dx} \right|_{x=a} < 0; \qquad (47,3)$$

in altri termini, in questa regione abbiamo a che fare con il problema del moto in un campo costante. La soluzione esatta dell'equazione di Schrödinger per questo problema è stata trovata nel § 24, e il legame tra i coefficienti nelle (47,1) e (47,2) si può trovare da un confronto con le espressioni asintotiche (24,5) e (24,6) della soluzione esatta in questione da ambo le parti del punto d'inversione. È da osservare allora che dalla (47,3) segue $p(x) = \sqrt{2mF_0(x-a)}$, cosicché l'integrale

$$\frac{1}{\hbar}\int_a^x p\,dx = \frac{2}{3\hbar}\sqrt{2mF_0}\,(x-a)^{3/2}$$

coincide con l'espressione nell'argomento dell'esponenziale o del seno nella (24,5) o (24,6). In questi ragionamenti il fatto essenziale è che la regione di applicabilità dello sviluppo (47,3) e la regione di quasi-classicità in parte si sovrappongono: se il moto è quasi-classico in tutta la regione (come si è supposto), esistono allora $|x-a|$ cosí piccoli che è ammissibile lo sviluppo (47,3), e al tempo stesso cosí grandi che è soddisfatta la condizione di quasi-classicità e sono applicabili le espressioni asintotiche (24,5), (24,6)[1].

Dal punto di vista metodologico è piú istruttivo, però, un altro procedimento che consente di evitare completamente di ricorrere alla soluzione esatta. A questo scopo bisogna considerare formalmente $\psi(x)$ come funzione della variabile complessa x ed operare il passaggio da $x-a$ positivi a $x-a$ negativi lungo un cammino che si trova sempre lontano dal punto $x=a$, cosicché la condizione di quasi-classicità è soddisfatta formalmente lungo tutto questo cammino (*A. Zwaan*, 1929). Consideriamo quindi di nuovo quei valori di $|x-a|$ per i quali è contemporaneamente ammissibile lo sviluppo (47,3), cosicché la funzione d'onda (47,1) prende la forma

$$\psi(x) = \frac{C}{2\sqrt{2m|F_0|}}\,\frac{1}{(x-a)^{1/4}}\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_a^x \sqrt{2m|F_0|(x-a)}\,dx\right\}. \tag{47,4}$$

Seguiamo dapprima la variazione di questa funzione quando si passa attorno al punto $x=a$ da destra a sinistra descrivendo un

[1]) Lo sviluppo (47,3) è infatti applicabile per $|x-a| \ll L$, dove L è la distanza caratteristica di variazione del campo $U(x)$. La condizione di quasi-classicità (46,7) richiede, invece, che $|x-a|^{3/2} \gg \hbar/\sqrt{m|F_0|}$. Queste due condizioni sono compatibili perché la quasi-classicità del moto lontano dal punto d'inversione (cioè per $|x-a| \sim L$) significa che $L^{3/2} \gg \hbar/\sqrt{m|F_0|}$.

semicerchio (di raggio ρ) nel semipiano superiore della variabile complessa x. In questo semicerchio si ha

$$x-a=\rho e^{i\varphi}, \quad \int_a^x \sqrt{x-a}\,dx=\frac{2}{3}\rho^{3/2}\left(\cos\frac{3\varphi}{2}+i\operatorname{sen}\frac{3\varphi}{2}\right),$$

dove la fase φ varia tra 0 e π. Inoltre, il modulo del fattore esponenziale della (47,4) in un primo momento cresce (per $0<\varphi<2\pi/3$) e quindi decresce sino a 1. Alla fine del passaggio l'esponente diventa immaginario puro ed è uguale a

$$-\frac{i}{\hbar}\int_a^x \sqrt{2m\,|F_0|\,(a-x)}\,dx=-\frac{i}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx.$$

Nel fattore che precede l'esponenziale nella (47,4) si ha, invece, dopo il passaggio

$$(x-a)^{-1/4}\to(a\to x)^{-1/4}e^{-i\pi/4}.$$

Cosí, tutta la funzione (47,4) si trasforma nel secondo termine della (47,2) con coefficiente $C_2=\frac{1}{2}Ce^{-i\pi/4}$.

Il fatto che nel passaggio attraverso il semipiano superiore è stato possibile determinare solo il coefficiente C_2 nella (47,2) ha una facile spiegazione. Se si segue la variazione della funzione (47,2) descrivendo lo stesso semicerchio ma in senso opposto (da sinistra a destra), si vedrà che all'inizio del cammino il primo termine diventa ben presto esponenzialmente piccolo rispetto al secondo. Ma l'approssimazione quasi-classica non permette di notare i termini esponenzialmente piccoli in ψ « sullo sfondo » del termine principale grande; questa è appunto la causa del fatto che il primo termine della (47,2) « si perde » lungo il cammino effettuato.

Per determinare il coefficiente C_1 si deve andare da destra a sinistra lungo il semicerchio nel semipiano inferiore della variabile complessa x. Troviamo allora, analogamente, che la funzione (47,4) si trasforma nel primo termine della (47,2) con coefficiente $C_1=\frac{1}{2}Ce^{i\pi/4}$.

Quindi alla funzione d'onda (47,1) per $x>a$ corrisponde, per $x<a$, la funzione

$$\psi=\frac{C}{\sqrt{p}}\cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_a^x p\,dx+\frac{\pi}{4}\right).$$

La regola di corrispondenza ottenuta si può scrivere in una forma che non dipende dalla parte in cui, rispetto al punto d'inversione, giace la regione classicamente inaccessibile

$$\frac{C}{2\sqrt{|p|}} \exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\left|\int_{a\ \text{se}\ U(x)>E}^{x} p\,dx\right|\right\} \to$$

$$\to \frac{C}{\sqrt{p}} \cos\left\{\frac{1}{\hbar}\left|\int_{a\ \text{se}\ U(x)<E}^{x} p\,dx\right| - \frac{\pi}{4}\right\} \tag{47,5}$$

(*H. A. Kramers*, 1926).

Sottolineiamo ancora una volta il fatto, evidente dalla deduzione, che questa regola è legata a una determinata condizione al contorno imposta per una delle regioni rispetto al punto d'inversione e in questo senso va applicata in una determinata direzione. Piú precisamente, la regola (47,5) è stata ottenuta con la condizione che $\psi \to 0$, all'interno della regione classicamente inaccessibile, e deve essere applicata per il passaggio da quest'ultima alla regione classicamente accessibile (come è segnato con la freccia nella (47,5))[1].

Se la regione classicamente accessibile è limitata (per $x = a$) da una barriera di potenziale infinitamente alta, la condizione al contorno della funzione d'onda per $x = a$ è $\psi = 0$ (vedi § 18). L'approssimazione quasi-classica è applicabile allora fino alla barriera stessa e la funzione d'onda è

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{C}{\sqrt{p}} \operatorname{sen} \frac{1}{\hbar} \int_a^x p\,dx \quad && \text{per } x < a, \\ \psi &= 0 && \text{per } x > a. \end{aligned} \tag{47,6}$$

§ 48. Regola di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld

Gli stati relativi allo spettro discreto dell'energia sono quasi-classici per grandi valori del numero quantico n, ossia del numero d'ordine dello stato. Infatti, questo numero determina il numero di nodi dell'autofunzione (vedi § 21). Ma la distanza tra due nodi successivi coincide, come ordine di grandezza, con la lunghezza d'onda di de Broglie. Per grandi n questa distanza è piccola, cosicché la lunghezza d'onda è piccola rispetto alle dimensioni della regione in cui «si svolge» il moto.

---

[1]) Quanto al passaggio nella direzione opposta, esso non ha senso giacché anche una piccola variazione della funzione d'onda a destra nella (47,5) può comportare la comparsa di un termine esponenzialmente crescente nella funzione a sinistra.

Deduciamo la condizione che determina i livelli quantici dell'energia nel caso quasi-classico. Allo scopo consideriamo il moto finito unidimensionale di una particella in una buca di potenziale; la regione classicamente accessibile $b \leqslant x \leqslant a$ è limitata da due punti d'inversione[1]).

Secondo la regola (47,5) la condizione al contorno nel punto $x = b$ (nella regione alla destra di esso) porta alla funzione d'onda

$$\psi = \frac{C}{\sqrt{p}} \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_b^x p\,dx - \frac{\pi}{4}\right). \tag{48,1}$$

Applicando la stessa regola per la regione alla sinistra del punto $x = a$, otteniamo la stessa funzione d'onda nella forma

$$\psi = \frac{C'}{\sqrt{p}} \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_x^a p\,dx - \frac{\pi}{4}\right).$$

Perché queste due espressioni coincidano in tutta la regione, la somma delle loro fasi (che è una grandezza costante) deve essere un multiplo intero di π:

$$\frac{1}{\hbar}\int_b^a p\,dx - \frac{\pi}{2} = n\pi$$

(e allora $C = (-1)^n C'$). Da cui

$$\frac{1}{2\pi\hbar}\oint p\,dx = n + \frac{1}{2}, \tag{48,2}$$

dove l'integrale $\oint p\,dx = 2\int_b^a p\,dx$ è preso su un periodo completo del moto classico della particella. Questa è la condizione che determina gli stati stazionari della particella nel caso quasi-classico. Essa corrisponde alla *regola di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld* della vecchia teoria quantistica.

È facile vedere che il numero intero n è uguale al numero di zeri della funzione d'onda e perciò è il numero d'ordine dello stato stazionario. Infatti, la fase della funzione d'onda (48,1) cresce da $-\pi/4$ nel punto $x = b$ a $(n + 1/4)\,\pi$ nel punto $x = a$, cosicché il coseno si

---

[1]) Nella meccanica classica una particella in tale campo compirebbe un moto periodico con periodo (tempo del movimento dal punto b ad a e ritorno)

$$T = 2\int_b^a \frac{dx}{v} = 2m\int_b^a \frac{dx}{p}$$

(v è la velocità della particella).

annulla n volte in questo intervallo (fuori dell'intervallo $b \leqslant x \leqslant a$ la funzione d'onda decresce in modo monotono senza avere zeri a distanze finite)[1]).

Conformemente a quanto detto sopra, il numero n nel caso quasi-classico è grande. Sottolineiamo tuttavia che la conservazione del termine 1/2 accanto a grandi n nella (48,2) è in ogni caso legittima: se si tenesse conto dei termini di correzione successivi nella fase delle funzioni d'onda, ciò porterebbe alla comparsa nel secondo membro della (48,2) soltanto dei termini $\sim \lambda/L$, piccoli rispetto a 1 (vedi la nota alla fine del § 46)[2]).

Per normalizzare la funzione d'onda è sufficiente integrare $|\psi|^2$ soltanto nell'intervallo $b \leqslant x \leqslant a$, poiché fuori di esso la funzione $\psi(x)$ si smorza esponenzialmente. Essendo l'argomento del coseno nella (48,1) una funzione rapidamente variabile, si può con sufficiente precisione sostituire al quadrato del coseno il suo valore medio, cioè 1/2. Si ottiene allora

$$\int |\psi|^2 dx \approx \frac{C^2}{2} \int_b^a \frac{dx}{p(x)} = \frac{\pi C^2}{2m\omega} = 1,$$

dove $\omega = 2\pi/T$ è la frequenza del moto periodico classico. In tal modo la funzione quasi-classica normalizzata è

$$\psi = \sqrt{\frac{2\omega}{\pi v}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x p\, dx - \frac{\pi}{4}\right). \tag{48,3}$$

Occorre tener presente che la frequenza ω è una funzione dell'energia e, in generale, diversa per livelli diversi.

La relazione (48,2) si può interpretare anche in un altro modo. L'integrale $\oint p\, dx$ è l'area delimitata dalla traiettoria di fase quasi-classica della particella (cioè dalla curva nel piano p, x, spazio delle fasi della particella). Suddividendo questa area in celle di area $2\pi\hbar$ ciascuna, abbiamo in totale n celle. Ma n è il numero degli stati quantici con energie che non superano il dato valore dell'integrale (corrispondente alla traiettoria di fase considerata). Possiamo quindi dire che nel caso quasi-classico a ogni stato quantico corri-

---

[1]) Strettamente parlando, si dovrebbe calcolare il numero degli zeri tenendo conto della forma esatta della funzione d'onda vicino ai punti d'inversione. Tale studio conferma il risultato dato.

[2]) In alcuni casi l'espressione esatta per i livelli energetici $E(n)$ (come funzione del numero quantico n) che deriva dall'equazione esatta di Schrödinger è tale che, per $n \to \infty$, essa conserva la sua forma; ne sono d'esempio i livelli energetici nel campo coulombiano ed i livelli energetici dell'oscillatore armonico. In questi casi, naturalmente, la regola di quantizzazione (48,2), applicabile per grandi n, dà, per la funzione $E(n)$, un'espressione che coincide con quella esatta.

sponde una cella nello spazio delle fasi di area $2\pi\hbar$. O meglio, il numero di stati relativo all'elemento di volume $\Delta p \Delta x$ dello spazio delle fasi è

$$\frac{\Delta p\, \Delta x}{2\pi\hbar}. \tag{48,4}$$

Se si introduce in luogo della quantità di moto il vettore d'onda $k = p/\hbar$, questo numero si scrive $\Delta k \Delta x / 2\pi$. Esso coincide, come c'era da aspettarsi, con la nota espressione per il numero di oscillazioni proprie di un campo d'onda (vedi vol. II, *Teoria dei campi*, § 52).

Partendo dalla regola di quantizzazione (48,2) si può chiarire il carattere generale della distribuzione dei livelli nello spettro energetico. Sia ΔE la distanza tra due livelli contigui, cioè tra livelli con numero quantico n differente di un'unità. Poiché ΔE è piccolo (per grandi n) rispetto all'energia stessa dei livelli, sulla base della (48,2) si può scrivere

$$\Delta E \oint \frac{\partial p}{\partial F}\, dx = 2\pi\hbar.$$

Ma $\partial E / \partial p = v$, cosicché

$$\oint \frac{\partial p}{\partial E}\, dx = \oint \frac{dx}{v} = T.$$

Pertanto otteniamo

$$\Delta E = \frac{2\pi}{T}\hbar = \hbar\omega. \tag{48,5}$$

In tal modo la distanza tra due livelli contigui risulta uguale a $\hbar\omega$. Per una serie intera di livelli contigui (la differenza dei numeri n dei quali è piccola rispetto a n stesso) le frequenze corrispondenti ω si possono considerare approssimativamente uguali. Perciò giungiamo alla conclusione che in ogni piccolo intervallo della parte quasi-classica dello spettro i livelli sono distribuiti a distanza costante $\hbar\omega$. Potevamo, tra l'altro, aspettarci questo risultato perché nel caso quasi-classico le frequenze corrispondenti alle transizioni fra i diversi livelli energetici debbono essere multipli interi della frequenza classica ω.

Presenta un certo interesse vedere che cosa diventano nel limite classico gli elementi di matrice di una grandezza fisica qualunque f. A tale scopo partiamo dal fatto che il valore medio $\bar{f}$ in un certo stato quantico deve diventare al limite semplicemente il valore classico di questa grandezza, se lo stato stesso al limite dà un moto della particella secondo una determinata traiettoria. A tale stato corrisponde un pacchetto d'onde (vedi § 6) che si ottiene mediante la

sovrapposizione di un insieme di stati stazionari con energie vicine. La funzione d'onda di tale stato ha la forma

$$\Psi = \sum_n a_n \Psi_n,$$

dove i coefficienti a_n sono sensibilmente diversi da zero soltanto in un certo intervallo Δn di valori del numero quantico n tale che $1 \ll \Delta n \ll n$; i numeri n sono supposti grandi in conformità alla quasi-classicità degli stati stazionari. Il valore medio di f è, per definizione,

$$\overline{f} = \int \Psi^* \hat{f} \Psi \, dx = \sum_n \sum_m a_m^* a_n f_{mn} e^{i\omega_{mn} t},$$

o, sostituendo la somma su n ed m con la somma su n e sulla differenza $s = m - n$:

$$\overline{f} = \sum_n \sum_s a_{n+s}^* a_n f_{n+s,\, n} e^{i\omega s t},$$

dove, in accordo con la (48,5) è stato scritto $\omega_{mn} = s\omega$.

Gli elementi di matrice f_{mn} calcolati per mezzo delle funzioni d'onda quasi-classiche decrescono rapidamente in valore al crescere della differenza $m - n$, e sono al tempo stesso funzioni variabili lentamente del numero stesso n (per una differenza $m - n$ fissata). Tenendo conto di questo, si può scrivere in modo approssimato

$$\overline{f} = \sum_n \sum_s a_n^* a_n f_s e^{i\omega s t} = \sum_n |a_n|^2 \sum_s f_s e^{i\omega s t},$$

dove è stata introdotta la notazione

$$f_s = f_{\bar{n}+s,\, \bar{n}},$$

ed $\bar{n}$ è un certo valore medio del numero quantico nell'intervallo Δn. Ma $\sum_n |a_n|^2 = 1$; quindi

$$\overline{f} = \sum_s f_s e^{i\omega s t}.$$

La somma ottenuta ha la forma di un'ordinaria serie di Fourier. Dato che $\overline{f}$ deve coincidere al limite con la grandezza classica $f(t)$, arriviamo al risultato che gli elementi di matrice f_{mn} diventano al limite le componenti f_{m-n} dello sviluppo di $f(t)$ in serie di Fourier.

Analogamente gli elementi di matrice per le transizioni tra stati dello spettro continuo diventano le componenti dello sviluppo di $f(t)$ in integrale di Fourier. Le funzioni d'onda degli stati stazionari

debbono essere allora normalizzate secondo una funzione δ dell'energia divisa per $\hbar$.

Tutti i risultati esposti si generalizzano direttamente a sistemi con piú gradi di libertà che compiono un moto finito per il quale il problema meccanico (classico) ammette la separazione completa delle variabili nel metodo di Hamilton-Jacobi (il cosiddetto moto condizionatamente periodico; vedi vol. I, *Meccanica*, § 52). Dopo la separazione delle variabili il problema si riduce, per ciascun grado di libertà, a quello unidimensionale, e le condizioni di quantizzazione corrispondenti assumono la forma

$$\oint p_i \, dq_i = 2\pi\hbar \, (n_i + \gamma_i), \tag{48,6}$$

dove l'integrale è esteso a un periodo della coordinata generalizzata q_1, e γ_i è un numero dell'ordine dell'unità dipendente dal tipo di condizioni al contorno per il dato grado di libertà[1]).

Nel caso generale di un moto arbitrario (non condizionatamente periodico) multidimensionale la formulazione delle condizioni quasi-classiche di quantizzazione richiede un ragionamento piú approfondito[2]). Quanto alla nozione di « cella » nello spazio delle fasi, essa è sempre applicabile (nell'approssimazione quasi-classica) nella stessa forma. Ciò è evidente dal suo legame, rilevato sopra, con il numero di oscillazioni proprie di un campo d'onda in un volume dato dello spazio. Nel caso generale di un sistema con s gradi di libertà in un elemento di volume dello spazio delle fasi ci sono

$$\Delta N = \frac{\Delta q_1 \ldots \Delta q_s \Delta p_1 \ldots \Delta p_s}{(2\pi\hbar)^s} \tag{48,7}$$

stati quantici[3]).

---

[1]) Cosí, per il moto in campo a simmetria centrale

$$\oint p_r dr = 2\pi\hbar \left(n_r + \frac{1}{2}\right),$$

$$\oint p_\theta \, d\theta = 2\pi\hbar \left(l - m + \frac{1}{2}\right), \quad \oint p_\varphi \, d\varphi = 2\pi\hbar m$$

(dove $n_r = n - l$ è un numero quantico radiale). L'ultima uguaglianza è dovuta semplicemente al fatto che p_φ è la componente z del momento, uguale ad $\hbar m$.

[2]) Vedi J. B. Keller, *Annals of Physics*, 4, 180 (1958).

[3]) In particolare, per una sola particella $d^3p/(2\pi\hbar)^3$ è il numero di stati che si trovano nell'intervallo d^3p di valori della quantità di moto nel volume unitario dello spazio. Con ciò si spiega la coincidenza dei due significati della normalizzazione dell'onda piana (15,8), già sottolineata nella nota alla pag. 66.

PROBLEMI

1. Determinare (approssimativamente) il numero di livelli energetici discreti di una particella che si muove in un campo $U(\mathbf{r})$ che soddisfa la condizione di quasi-classicità.

Soluzione. Il numero di stati « compresi » nel volume dello spazio delle fasi corrispondente a valori della quantità di moto nell'intervallo $0 \leqslant p \leqslant p_{\max}$ e a valori delle coordinate della particella contenuti nell'elemento di volume dV è uguale a

$$\frac{\frac{4\pi}{3} p_{\max}^3 \, dV}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Per un dato $\mathbf{r}$ la particella può avere (nel suo moto classico) una quantità di moto che soddisfa la condizione $E = \frac{p^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \leqslant 0$. Sostituendo $p_{\max} = \sqrt{-2mU}\,(\mathbf{r})$, otteniamo il numero totale di stati dello spettro discreto

$$\frac{\sqrt{2}}{3\pi^2} \frac{m^{3/2}}{\hbar^3} \int (-U)^{3/2} \, dV,$$

dove l'integrazione è estesa alla regione dello spazio in cui $U < 0$. L'integrale diverge (il numero di livelli è infinito), se U decresce all'infinito come r^{-s} con $s < 2$, in accordo con i risultati del § 18.

2. Lo stesso problema in un campo quasi-classico a simmetria centrale $U(r)$ (*V. L. Pokrovskij*).

Soluzione. In un campo a simmetria centrale il numero di stati non coincide con il numero di livelli energetici, data la degenerazione di questi ultimi rispetto alle direzioni del momento. Il numero cercato si può trovare osservando che il numero di livelli con dato valore del momento M coincide con il numero di livelli (non degeneri) del moto unidimensionale in un campo con energia potenziale $U_{eff} = U(r) + M^2/2mr^2$. Il valore massimo possibile della quantità di moto p_r per un dato r e per energie $E \leqslant 0$ è $p_{r\,\max} = \sqrt{-2mU_{eff}}$. Perciò il numero di stati (cioè il numero di livelli) è

$$\int \frac{dr\,dp_r}{2\pi\hbar} = \frac{\sqrt{2m}}{2\pi\hbar} \int \sqrt{-U - \frac{M^2}{2mr^2}}\, dr.$$

Il numero totale cercato di livelli discreti si ricava da qui facendo l'integrale di $dM/\hbar$ (che nel caso quasi-classico sostituisce la somma su l) ed è uguale a

$$\frac{m}{4\hbar^2} \int (-U)\, r\, dr.$$

§ 49. *Moto quasi-classico in un campo a simmetria centrale*

Come è noto, la funzione d'onda di una particella che compie un moto in un campo a simmetria centrale si separa in una parte angolare e in una parte radiale. Consideriamo dapprima la parte angolare.

La dipendenza della funzione d'onda angolare dall'angolo φ (che è determinata dal numero quantico m) è cosí semplice che il problema di trovare per essa le formule approssimate non si pone. Per quanto riguarda la dipendenza dall'angolo polare θ, essa, in accordo con la regola generale, è quasi-classica se il suo

numero quantico l è grande (questa condizione sarà formulata in modo piú preciso piú avanti).

Ci limitiamo qui a dedurre l'espressione quasi-classica della funzione angolare soltanto per il caso, il piú importante nelle applicazioni, di stati con numero quantico magnetico nullo ($m = 0$)[1]. Questa funzione coincide, a meno di un fattore costante, con il polinomio di Legendre P_l (cos θ) (vedi (28,8)) e soddisfa l'equazione differenziale

$$\frac{d^2P_l}{d\theta} + \operatorname{ctg}\theta \frac{dP_l}{d\theta} + l(l+1)P_l = 0. \tag{49,1}$$

La sostituzione

$$P_l(\cos\theta) = \frac{\chi(\theta)}{\sqrt{\operatorname{sen}\theta}} \tag{49,2}$$

porta all'equazione

$$\chi'' + \left[\left(l+\frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1}{4\operatorname{sen}^2\theta}\right]\chi = 0, \tag{49,3}$$

che non contiene la derivata prima e che è analoga nella forma ad una equazione di Schrödinger unidimensionale.

Nell'equazione (49,3) da « lunghezza d'onda di de Broglie » funge la quantità

$$\lambda\!\!\!^{-} = \left[\left(l+\frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1}{4\operatorname{sen}^2\theta}\right]^{-1/2}$$

La condizione di piccolezza della derivata $d\lambda\!\!\!^{-}/dx$ (condizione (46,6)) conduce alle disuguaglianze

$$\theta l \gg 1, \quad (\pi-\theta)\, l \gg 1 \tag{49,4}$$

(condizioni di quasi-classicità della parte angolare della funzione d'onda). Per grandi l queste condizioni sono soddisfatte in quasi tutto l'intervallo di valori di θ, con l'esclusione della regione degli angoli molto vicini a 0 o a π.

Se è soddisfatta la condizione (49,4) nella equazione (49,3) si può trascurare il secondo termine tra parentesi quadre rispetto al primo:

$$\chi'' + \left(l+\frac{1}{2}\right)^2 \chi = 0.$$

---

[1]) Il caso contrario, $m = l$, deve corrispondere nel limite a un moto secondo un'orbita classica che si trova nel piano equatoriale $\theta = \pi/2$. In effetti

$$P_l^l(\cos\theta) = \text{costante}\cdot\operatorname{sen}^l\theta;$$

per $l \to \infty$ questa funzione (e con essa anche $|\psi|^2$) tende a zero per ogni $\theta \neq \pi/2$.

La soluzione di questa equazione è:

$$\chi = \sqrt{\operatorname{sen}\theta}\, P_l(\cos\theta) = A \operatorname{sen}\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)\theta+\alpha\right] \qquad (49,5)$$

(A ed α sono costanti).

Per gli angoli $\theta \ll 1$ nell'equazione (49,1) si può porre $\operatorname{ctg}\theta \approx \approx 1/\theta$; sostituendo anche, in modo approssimativo, $l(l+1)$ con $(l+1/2)^2$, si ottiene l'equazione

$$\frac{d^2P_l}{d\theta^2}+\frac{1}{\theta}\frac{dP_l}{d\theta}+\left(l+\frac{1}{2}\right)^2 P_l = 0,$$

che ha come soluzione la funzione di Bessel di ordine zero

$$P_l(\cos\theta) = J_0\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)\theta\right], \quad \theta \ll 1. \qquad (49,6)$$

Il fattore costante è stato posto uguale a 1, in quanto per $\theta = 0$ deve essere $P_l = 1$. L'espressione approssimata (49,6) per P_l vale per tutti gli angoli $\theta \ll 1$. In particolare, può essere applicata anche per gli angoli nella regione $1/l \ll \theta \ll 1$, dove essa deve coincidere con l'espressione (49,5) valida per ogni $\theta \gg 1/l$. Per $\theta l \gg 1$ la funzione di Bessel per grandi valori dell'argomento può venir sostituita con l'espressione asintotica e si ottiene

$$P_l \approx \sqrt{\frac{2}{\pi l}}\,\frac{\operatorname{sen}\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)\theta+\frac{\pi}{4}\right]}{\sqrt{\theta}}$$

(nel coefficiente si può trascurare 1/2 rispetto a l). Confrontando con la (49,5), troviamo che $A = \sqrt{2/\pi l}$ ed $\alpha = \pi/4$. In tal modo otteniamo in definitiva la seguente espressione per $P_l(\cos\theta)$ applicabile nel caso quasi-classico[1]):

$$P_l(\cos\theta) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi l}}\,\frac{\operatorname{sen}\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)\theta+\frac{\pi}{4}\right]}{\sqrt{\operatorname{sen}\theta}}. \qquad (49,7)$$

La funzione sferica normalizzata viene quindi ad avere la forma (vedi la (28,8)):

$$Y_{l0} \approx \frac{i^l}{\pi}\,\frac{\operatorname{sen}\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)\theta+\frac{\pi}{4}\right]}{\sqrt{\operatorname{sen}\theta}} \qquad (49,8)$$

Passiamo alla parte radiale della funzione d'onda. Come è stato mostrato nel § 32, la funzione $\chi(r) = rR(r)$ soddisfa un'equazione

---

[1]) Richiamiamo l'attenzione sul fatto che proprio con la sostituzione di $l(l+1)$ con $(l+1/2)^2$ abbiamo ottenuto una espressione che viene moltiplicata per $(-1)^l$ quando si sostituisce θ con $\pi - \theta$, come deve essere per la funzione $P_l(\cos\theta)$.

identica ad un'equazione di Schrödinger unidimensionale con energia potenziale

$$U_l(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}.$$

Possiamo quindi applicare i risultati ottenuti nei paragrafi precedenti prendendo come energia potenziale la funzione $U_l(r)$.

Il caso piú semplice è il caso in cui $l = 0$. L'energia centrifuga manca e, se il campo $U(r)$ soddisfa la condizione necessaria (46,6), la funzione d'onda radiale sarà quasi-classica in tutto lo spazio. Per $r = 0$ deve essere $\chi = 0$, la funzione quasi-classica $\chi(r)$ si determina quindi in conformità con le formule (47,6).

Se invece $l \neq 0$, la condizione (46,6) deve essere soddisfatta anche dall'energia centrifuga. Nella regione dei piccoli valori di r, dove l'energia centrifuga è dell'ordine di grandezza dell'energia totale, la lunghezza d'onda $\lambda\!\!\!^{-} = \hbar/p \sim r/l$ e la condizione (46,6) dà $l \gg 1$. In tal modo, se l non è grande, nella regione dei piccoli valori di r la condizione di quasi-classicità è violata dall'energia centrifuga. Possiamo facilmente verificare che otterremo il valore corretto della fase della funzione d'onda quasi-classica $\chi(r)$ se la calcoleremo secondo le formule del moto unidimensionale sostituendo nell'energia potenziale $U_l(r)$ il coefficiente $l(l+1)$ con il coefficiente $(l + 1/2)^2$ [1]):

$$U_l(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{r^2}. \tag{49,9}$$

Il problema dell'applicabilità dell'approssimazione quasi-classica ad un campo coulombiano $U = \pm\, \alpha/r$ richiede di essere considerato a parte. Dell'intera regione del moto la piú importante è la parte corrispondente a distanze r per cui $|U| \sim |E|$, cioè $r \sim \alpha/|E|$. La condizione di quasi-classicità del moto in questa regione si riduce alla richiesta che la lunghezza d'onda $\lambda\!\!\!^{-} \sim \hbar/\sqrt{2m}\,|E|$ sia piccola rispetto alle dimensioni $\alpha/|E|$ della regione; ciò dà

$$|E| \ll \frac{m\alpha^2}{\hbar^2}, \tag{49,10}$$

cioè il valore assoluto dell'energia deve essere piccolo rispetto all'energia della particella nella prima orbita di Bohr. La condizione (49,10) si può anche scrivere nella forma

$$\frac{\alpha}{\hbar v} \gg 1, \tag{49,11}$$

---

[1]) Cosí, nel caso elementare del moto libero ($U = 0$) la fase della funzione calcolata secondo la formula (48,1) con U_l dato dalla formula (49,9), per grandi r coinciderà come doveva essere, con la fase della funzione (33,12).

dove $v \sim \sqrt{|E|/m}$ è la velocità della particella. Richiamiamo l'attenzione sul fatto che questa condizione è il contrario della condizione (45,7) di applicabilità della teoria delle perturbazioni al campo coulombiano.

Per quanto riguarda la regione delle piccole distanze ($U(r) \gg E$), essa non presenta alcun interesse in un campo coulombiano repulsivo in quanto, per $U > E$, le funzioni d'onda quasi-classiche si smorzano esponenzialmente. In un campo attrattivo, invece, per piccole l è possibile la penetrazione della particella nella regione dove $|U| \gg |E|$, cosicché sorge qui il problema dei limiti dell'applicabilità dell'approssimazione quasi-classica. Usiamo la condizione generale (46,7) ponendovi

$$F = -\frac{dU}{dr} = -\frac{\alpha}{r^2}, \quad p \approx \sqrt{2m|U|} \sim \sqrt{\frac{m\alpha}{r}}.$$

In definitiva troviamo che la regione di applicabilità dell'approssimazione quasi-classica è limitata alle distanze

$$r \gg \hbar^2/m\alpha, \tag{49,12}$$

cioè a distanze grandi rispetto al « raggio » della prima orbita di Bohr.

PROBLEMA

Determinare il comportamento della funzione d'onda nell'intorno dell'origine delle coordinate se per $r \to 0$ il campo tende all'infinito come $\pm\alpha/r^s$ con $s > 2$.

Soluzione. Per r sufficientemente piccoli la lunghezza d'onda è

$$\lambda\!\!\!^{-} \sim \frac{\hbar}{\sqrt{m|U|}} \sim \frac{\hbar r^{s/2}}{\sqrt{m\alpha}},$$

cosicché

$$\frac{d\lambda\!\!\!^{-}}{dr} \sim \frac{\hbar}{\sqrt{m\alpha}} r^{\frac{s}{2}-1} \ll 1;$$

la condizione di quasi-classicità è quindi soddisfatta. In un campo attrattivo $U_l \to -\infty$ per $r \to 0$. In questo caso la regione nell'intorno dell'origine delle coordinate è classicamente accessibile e la funzione d'onda radiale $\chi \sim 1/\sqrt{p}$, da cui

In un campo repulsivo la regione dei piccoli r è classicamente inaccessibile. In questo caso la funzione d'onda per $r \to 0$ tende esponenzialmente a zero. Omettendo il fattore che moltiplica la funzione esponenziale, abbiamo

$$\psi \sim \exp\left(-\frac{1}{\hbar}\left|\int_{r_0}^{r} p\,dr\right|\right) \text{ oppure}$$

$$\psi \sim \exp\left[-\frac{2\sqrt{2m\alpha}}{(s-2)\hbar}\, r^{-\left(\frac{s}{2}-1\right)}\right].$$

§ 50. *Attraversamento di una barriera di potenziale*

Consideriamo il moto di una particella in un campo del tipo rappresentato nella fig. 13, caratterizzato dalla presenza di una *barriera di potenziale*, ossia di una regione in cui l'energia potenziale $U(x)$ supera l'energia totale E della particella. Nella meccanica clas-

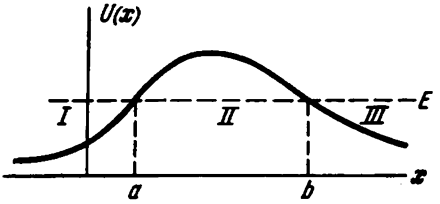


Fig. 13

sica una barriera di potenziale è impenetrabile per la particella; nella meccanica quantistica, invece, la particella può, con probabilità differente da zero, passare « attraverso la barriera »: effetto « tunnel »[1]). Se il campo $U(x)$ soddisfa le condizioni di quasi-classicità, il coefficiente di trasmissione della barriera può essere calcolato in forma generale. Osserviamo che queste condizioni implicano, in particolare, che la barriera deve essere larga e che il coefficiente di trasmissione nel caso quasi-classico deve essere quindi piccolo.

Per non interrompere i calcoli che seguiranno, risolviamo preliminarmente il seguente problema. Supponiamo che la funzione d'onda quasi-classica nella regione a destra del punto d'inversione $x = b$ (dove $U(x) < E$) abbia la forma di un'onda progressiva:

$$\psi = \frac{C}{\sqrt{p}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_{b}^{x} p\,dx + \frac{i\pi}{4}\right). \tag{50,1}$$

Si chiede di trovare la funzione d'onda di questo stesso stato nella regione $x < b$. Per il cammino d'integrazione nel piano delle x complesse, procediamo come nel § 47.

[1]) Un esempio di questo tipo è stato già considerato nel problema 2, § 25.

Ponendo

$$E - U(x) \approx F_0(x-b), \quad F_0 > 0,$$

scriviamo la funzione (50,1) nella forma

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{2mF_0}} \frac{1}{(x-b)^{1/4}} \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mF_0}\int_b^x \sqrt{x-b}\,dx + \frac{i\pi}{4}\right\}$$

e studiamo il suo comportamento lungo un cammino che va da destra a sinistra secondo un semicerchio nel semipiano superiore:

$$x - b = \rho e^{i\varphi},$$

$$i\int_b^x \sqrt{x-b}\,dx = \frac{2}{3}\rho^{3/2}\left(-\operatorname{sen}\frac{3\varphi}{2} + i\cos\frac{3\varphi}{2}\right),$$

dove la fase φ varia da 0 a π. Lungo questo cammino la funzione $\psi(x)$ prima decresce e poi cresce in modulo diventando infine uguale a

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{2mF_0}} \frac{1}{(b-x)^{1/4}\, e^{i\pi/4}} \exp\left\{\frac{1}{\hbar}\int_x^b \sqrt{2mF_0(x-b)}\,dx + \frac{i\pi}{4}\right\}.$$

Troviamo cosí la seguente regola di corrispondenza[1]):

$$\frac{C}{\sqrt{p}} \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_{\substack{b\\x>b}}^x p\,dx + \frac{i\pi}{4}\right\} \to \frac{C}{\sqrt{|p|}} \exp\left\{\frac{1}{\hbar}\left|\int_{\substack{b\\x<b}}^x p\,dx\right|\right\}. \qquad (50,2)$$

Sottolineiamo che questa regola ammette un determinato tipo di funzione d'onda (onda progressiva verso destra) nella regione classicamente accessibile e deve essere applicata proprio per il passaggio da quest'ultima nella regione classicamente inaccessibile.

Veniamo ora al calcolo del coefficiente di trasmissione della barriera di potenziale. Supponiamo che la particella incida sulla barriera provenendo dalla regione *I* da sinistra. Allora nella regione *III*, dietro la barriera, ci sarà soltanto l'onda che ha attraversato

[1]) Aggirando invece il punto d'inversione da destra a sinistra nel semipiano inferiore, la funzione $\psi(x)$ prima cresce e poi decresce in modulo diventando sul semiasse sinistro ($\varphi \to -\pi$) una grandezza esponenzialmente piccola che non sarebbe giustificato conservare « sullo sfondo » della funzione esponenzialmente grande (50,2). Sul tratto del cammino dove $\psi(x)$ è esponenzialmente grande, a causa dell'imprecisione dell'approssimazione quasi-classica, si perde il termine aggiuntivo esponenzialmente piccolo che però, per $\varphi \to -\pi$, potrebbe diventare un termine esponenzialmente grande, che dunque andrebbe perduto ugualmente.

la barriera e che si propaga verso destra; scriviamo la funzione d'onda in questa regione nella forma

$$\psi = \sqrt{\frac{D}{v}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_b^x p\,dx + \frac{i\pi}{4}\right), \tag{50,3}$$

dove $v = p/m$ è la velocità delle particelle e D la densità di corrente dell'onda. Applicando la formula (50,2), troviamo la funzione d'onda della regione II, all'interno della barriera:

$$\psi = \sqrt{\frac{D}{|v|}} \exp\left(\frac{1}{\hbar}\left|\int_x^b p\,dx\right|\right) =$$

$$= \sqrt{\frac{D}{|v|}} \exp\left(\frac{1}{\hbar}\left|\int_a^b p\,dx\right| - \frac{1}{\hbar}\left|\int_a^x p\,dx\right|\right); \tag{50,4}$$

Applicando infine la regola (47,5), nella regione I, prima della barriera troviamo:

$$\psi = 2\sqrt{\frac{D}{v}} \exp\left(\frac{1}{\hbar}\int_a^b |p|\,dx\right) \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_x^a p\,dx - \frac{\pi}{4}\right).$$

Ponendovi

$$D = \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_a^b |p|\,dx\right), \tag{50,5}$$

questa funzione assume la forma

$$\psi = \frac{2}{\sqrt{v}} \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_a^x p\,dx + \frac{\pi}{4}\right) =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{v}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_a^x p\,dx + \frac{i\pi}{4}\right) + \frac{1}{\sqrt{v}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_a^x p\,dx - \frac{i\pi}{4}\right).$$

Il primo termine (che tende, per $x \to -\infty$, a un'onda piana $\psi \sim e^{ipx/\hbar}$), descrive l'onda incidente sulla barriera e il secondo l'onda riflessa dalla barriera. La normalizzazione scelta corrisponde alla densità di corrente uguale a uno nell'onda incidente e, di conseguenza, la grandezza D, densità di corrente nell'onda nella regione dietro la barriera, coincide con il coefficiente di trasmissione della barriera cercato. Va sottolineato che questa formula è applicabile soltanto

se l'espressione nell'esponente è grande, cosicché la stessa grandezza D è piccola[1]).

In quanto precede si è supposto che il campo $U(x)$ soddisfi la condizione di quasi-classicità in tutta l'estensione della barriera (escludendo solo l'intorno immediato dei punti d'inversione). Nella pratica, però, spesso si devono trattare barriere nelle quali la curva dell'energia potenziale varia cosí bruscamente da una delle due parti che l'approssimazione quasi-classica è inapplicabile. Il fattore esponenziale fondamentale in D resta lo stesso che nella formula (50,5), ma il fattore che moltiplica l'esponenziale (uguale a uno nella (50,5)) cambia. Per valutarlo occorre, in linea di massima, calcolare la funzione d'onda esatta nella regione non quasi-classica e determinare di conseguenza la funzione d'onda quasi-classica all'interno della barriera.

PROBLEMI

1. Determinare il coefficiente di trasmissione della barriera di potenziale rappresentata nella fig. 14; $U(x) = 0$ per $x < 0$, $U(x) = U_2 - Fx$ per $x > 0$; calcolare soltanto il fattore esponenziale.

Soluzione. Un calcolo semplice porta al risultato

$$D \sim \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m}}{3\hbar F}(U_0 - E)^{3/2}\right].$$

2. Determinare la probabilità per una particella (con momento angolare nullo) di uscire dalla buca di potenziale a simmetria centrale: $U(r) = -U_0$ per $r < r_0$, $U(r) = \alpha/r$ per $r > r_0$ (fig. 15)[2]).

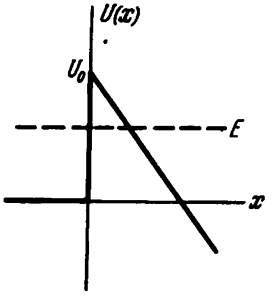


Fig. 14.

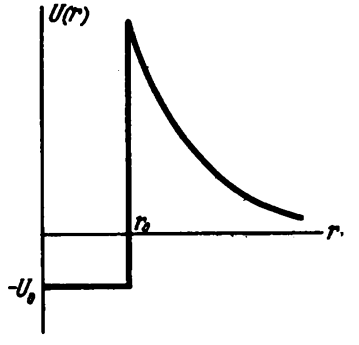


Fig. 15

[1]) Il fatto che D è esponenzialmente piccolo è dovuto anche all'uguaglianza delle ampiezze delle onde incidente e riflessa nella regione I; nell'approssimazione quasi-classica la differenza esponenzialmente piccola tra di esse si perde.

[2]) Questo problema è stato originariamente considerato da *G. A. Gamov* (1928), da *K. W. Gurney* e *E. U. Condon* (1929) in relazione con la teoria del decadimento radioattivo alfa.

Soluzione. Un problema a simmetria centrale si riduce a un problema unidimensionale e quindi è possibile applicare le formule ottenute sopra. Abbiamo

$$w \sim \exp\left[-\frac{2}{\hbar}\int_{r_0}^{\alpha/E}\sqrt{2m\left(\frac{\alpha}{r}-E\right)}\,dr\right].$$

Calcolando l'integrale otteniamo

$$w \sim \exp\left\{-\frac{2\alpha}{\hbar}\left[\sqrt{\frac{2m}{E}}\arccos\sqrt{\frac{Er_0}{\alpha}}-\sqrt{\frac{Er_0}{\alpha}\left(1-\frac{Er_0}{\alpha}\right)}\right]\right\}.$$

Nel caso limite $r_0 \to 0$ questa formula diventa

$$w \sim \exp\left(-\frac{\pi\alpha}{\hbar}\sqrt{\frac{2m}{E}}\right)=\exp\left(-\frac{2\pi\alpha}{\hbar v}\right).$$

Queste formule sono applicabili quando l'esponente è grande, ossia $\alpha/\hbar v \gg 1$. Questa condizione, come doveva essere, coincide con la condizione (49,11) per il moto quasi-classico in un campo coulombiano.

3. Un campo $U(x)$ rappresenta due buche di potenziale simmetriche (*I* e *II*, fig. 16) separate da una barriera. Se la barriera fosse impenetrabile per la particella ci sarebbero livelli energetici corrispondenti al moto della particella soltanto nell'una o nell'altra buca, identici per ambedue le buche. La possibilità di attraversamento della barriera implica la separazione di ciascuno di questi livelli in due livelli vicini corrispondenti a stati in cui la particella si muove contemporaneamente in ambedue le buche. Determinare questa separazione (il campo $U(x)$ è supposto quasi-classico).

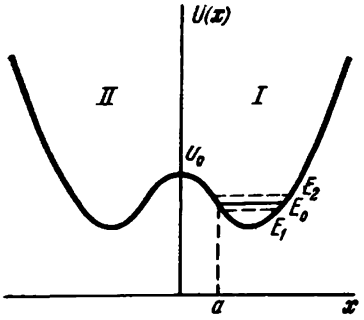


Fig. 16

Soluzione. Per trovare la soluzione approssimata dell'equazione di Schrödinger nel campo $U(x)$, che trascuri la probabilità di attraversamento della barriera, usiamo la funzione d'onda quasi-classica $\psi_0(x)$ che descrive il moto (con una determinata energia E_0) in una delle due buche (nella buca *I*, per esempio), usiamo cioè una funzione che si smorza esponenzialmente all'esterno di ambedue le pareti di questa buca; la funzione $\psi_0(x)$ è supposta normalizzata in modo tale che l'integrale di ψ_0^2 sulla regione della buca *I* sia uguale a uno. Poiché la probabilità di attraversamento della barriera è piccola il livello E_0 si separa nei livelli E_1 e E_2. Le funzioni d'onda esatte nell'approssimazione d'ordine zero corrispondenti a questi livelli sono combinazione simmetrica e antisimmetrica di $\psi_0(x)$ e $\psi_0(-x)$:

$$\begin{aligned}\psi_1(x)&=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_0(x)+\psi_0(-x)],\\ \psi_2(x)&=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_0(x)-\psi_0(-x)].\end{aligned}\qquad(1)$$

Nella regione della buca *I* la funzione $\psi_0(-x)$ è trascurabilmente piccola rispetto a $\psi_0(x)$, mentre nella buca *II* è vero il contrario. Quindi il prodotto $\psi_0(x)\psi_0(-x)$

è trascurabilmente piccolo ovunque e le funzioni (1) sono normalizzate in modo tale che gli integrali dei loro quadrati nelle buche *I* e *II* sono uguali all'unità.

Scriviamo le equazioni di Schrödinger

$$\psi_0'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E_0 - U)\psi_0 = 0,$$

$$\psi_1'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E_1 - U)\psi_1 = 0,$$

moltiplichiamo la prima per ψ_1 e la seconda per ψ_0, sottraiamo membro a membro e integriamo rispetto a dx nei limiti tra 0 e ∞. Tenendo conto che in $x = 0$: $\psi_1 = \sqrt{2}\psi_0$, $\psi_1' = 0$ e che

$$\int_0^\infty \psi_0\psi_1\, dx \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^\infty \psi_0^2\, dx = \frac{1}{\sqrt{2}},$$

troviamo

$$E_1 - E_0 = -\frac{\hbar^2}{m}\psi_0(0)\psi_0'(0).$$

Analogamente troviamo per $E_2 - E_0$ la stessa espressione con il segno opposto. Quindi

$$E_2 - E_1 = \frac{2\hbar^2}{m}\psi_0(0)\psi_0'(0).$$

Mediante la formula (47,1) con il coefficiente C dalla (48,3) troviamo

$$\psi_0(0) = \sqrt{\frac{\omega}{2\pi v_0}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar}\int_0^a |p|\, dx\right),$$

$$\psi_0'(0) = \frac{mv_0}{\hbar}\psi_0(0),$$

dove $v_0 = \sqrt{2(U_0 - E_0)/m}$. Quindi,

$$E_2 - E_1 = \frac{w\hbar}{\pi} \exp\left(-\frac{1}{\hbar}\int_{-a}^{a} |p|\, dx\right)$$

dove a è il punto d'inversione corrispondente all'energia E_0 (vedi fig. 16).

4. Determinare il valore esatto del coefficiente di trasmissione D (senza supporlo piccolo) della barriera di potenziale parabolica $U(x) = -kx^2/2$ (*E. M. Kemble*, 1935)[1].

Soluzione. Per qualsiasi valore di k e E il moto è quasi-classico a distanze $|x|$ sufficientemente grandi, dove

$$p = \sqrt{2m\left(E + \frac{1}{2}kx^2\right)} \approx x\sqrt{mk} + E\sqrt{\frac{m}{k}}\frac{1}{x}$$

e la forma asintotica della soluzione dell'equazione di Schrödinger è

$$\psi = \text{costante}\cdot\xi^{\pm i\varepsilon - 1/2} \exp(\pm i\xi^2/2),$$

[1]) La soluzione di questo problema si può applicare anche all'attraversamento vicino al vertice di una barriera qualsiasi $U(x)$, che nella regione vicina al suo massimo ha una dipendenza quadratica da x.

dove è stato posto:

$$\xi = x\left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)^{1/4}, \quad \varepsilon = \frac{E}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{k}}.$$

A noi interessa la soluzione che per $x \to +\infty$ contiene soltanto l'onda che ha attraversato la barriera, cioè che si propaga da sinistra a destra. Poniamo

$$\psi = B\xi^{i\varepsilon - 1/2} \exp(i\xi^2/2) \quad \text{per} \quad x \to \infty, \tag{1}$$

$$\psi = (-\xi)^{-i\varepsilon - 1/2} \exp(-i\xi^2/2) + A(-\xi)^{i\varepsilon - 1/2} \exp(i\xi^2/2) \quad \text{per} \quad x \to -\infty. \tag{2}$$

Il primo termine nella (2) rappresenta un'onda incidente, il secondo un'onda riflessa (la direzione di propagazione di un'onda è quella in cui la sua fase cresce). La relazione tra A e B può essere trovata partendo dal fatto che l'espressione asintotica di ψ vale in tutta la regione abbastanza lontana del piano della variabile complessa ξ. Seguiamo la variazione della funzione (1) lungo un semicerchio di raggio ρ nel semipiano superiore di ξ:

$$\xi = \rho e^{i\varphi}, \quad i\xi^2 = \rho^2(-\operatorname{sen} 2\varphi + i\cos 2\varphi),$$

dove φ varia da 0 a π. Alla fine del cammino la funzione (1) diventa il secondo termine della (2) con il coefficiente

$$A = B(e^{i\pi})^{i\varepsilon - 1/2} = -iBe^{-\pi\varepsilon}; \tag{3}$$

nell'intervallo del cammino ($\pi/2 < \varphi < \pi$), dove il modulo $|\exp(i\xi^2/2)|$ è esponenzialmente grande, viene persa una grandezza esponenzialmente piccola che dovrebbe dare il primo termine della (2)[1].

Per la normalizzazione dell'onda incidente scelta nella (2) la condizione di conservazione del numero di particelle assume la forma

$$|A|^2 + |B|^2 = 1. \tag{4}$$

Dalle (3) e (4) ricaviamo il coefficiente di trasmissione cercato

$$D = |B|^2 = \frac{1}{1 + e^{-2\pi\varepsilon}}.$$

Questa formula vale per qualsiasi E. Se l'energia è negativa e grande in valore assoluto, si ottiene $D \approx e^{-2\pi|\varepsilon|}$ in accordo con la formula (50,5). Per $E > 0$ la grandezza

$$R = 1 - D = \frac{1}{1 + e^{2\pi\varepsilon}}$$

è il coefficiente di riflessione al di sopra della barriera.

§ 51. *Calcolo degli elementi di matrice quasi-classici*

Il calcolo diretto degli elementi di matrice di una grandezza fisica f con le funzioni d'onda quasi-classiche presenta grandi difficoltà. Supponiamo che le energie degli stati per la transizione fra i quali si calcola l'elemento di matrice non siano vicine, cosicché

[1]) Il cammino nel semipiano inferiore sarebbe inutile per la determinazione di A, perché nel tratto ($-\pi < \varphi < -\pi/2$), adiacente all'estremità sinistra del cammino (dove ψ è data dalla formula (2)), il termine contenente $\exp(i\xi^2/2)$ è esponenzialmente piccolo rispetto a quello contenente $\exp(-i\xi^2/2)$.

quest'ultimo non si riduce alla componente di Fourier della grandezza f (§ 48). Le difficoltà sono dovute al fatto che, dato il carattere esponenziale (con esponente immaginario grande) delle funzioni d'onda, l'espressione integranda risulta una grandezza rapidamente oscillante.

Considereremo il caso unidimensionale (moto in un campo $U(x)$) e supporremo, per semplicità, che l'operatore della grandezza fisica f sia semplicemente funzione della coordinata x. Siano ψ_1 e ψ_2 le funzioni d'onda corrispondenti ai valori E_1 ed E_2 dell'energia della

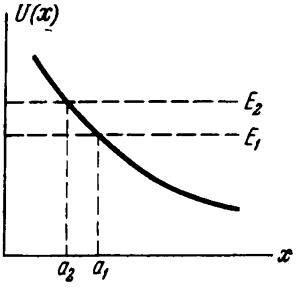


Fig. 17

particella (con $E_2 > E_1$, fig. 17); supponiamo che le funzioni ψ_1 e ψ_2 scelte siano reali. Dobbiamo calcolare l'integrale

$$f_{12} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_1 f \psi_2 \, dx. \tag{51,1}$$

Conformemente alla (47,5) la funzione d'onda ψ_1, nelle regioni da ambo le parti del punto d'inversione $x = a_1$ (e abbastanza lontano da esso), ha la forma

$$\begin{aligned} &\text{per } x < a_1\text{:} \quad \psi_1 = \frac{C_1}{2\sqrt{|p_1|}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar}\left|\int_{a_1}^{x} p_1\, dx\right|\right), \\ &\text{per } x > a_1\text{:} \quad \psi_1 = \frac{C_1}{\sqrt{p_1}} \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_{a_1}^{x} p_1\, dx - \frac{\pi}{4}\right) \end{aligned} \tag{51,2}$$

e analogamente per ψ_2.

Il calcolo dell'integrale (51,1) con la sostituzione in esso di queste espressioni asintotiche delle funzioni d'onda darebbe però un risultato sbagliato. Il fatto è che, come vedremo piú avanti, questo integrale è una grandezza esponenzialmente piccola mentre la funzione integranda di per sé non è piccola. Perciò una variazione relativamente piccola di quest'ultima cambia, in generale, l'ordine

di grandezza dell'integrale. Questa difficoltà si può superare nel modo seguente.

Rappresentiamo la funzione ψ_2 sotto forma di somma $\psi_2 = \psi_2^+ + \psi_2^-$ scomponendo il coseno (nella regione $x > a_2$) nella somma di due espressioni esponenziali. Secondo la (50,2) abbiamo

$$\begin{aligned} &\text{per } x < a_2\text{:}\quad \psi_2^+ = \frac{C_2}{2\sqrt{|p_2|}} \exp\left(\frac{1}{\hbar}\left|\int_{a_2}^{x} p_2\,dx\right|\right), \\ &\text{per } x > a_2\text{:}\quad \psi_2^+ = \frac{C_2}{2\sqrt{p_2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_{a_2}^{x} p_2\,dx + \frac{i\pi}{4}\right); \end{aligned} \tag{51,3}$$

la funzione ψ_2^- è la complessa coniugata di ψ_2^+ $[\psi_2^- = (\psi_2^+)^*]$.

Anche l'integrale (51,1) si scompone nella somma di due integrali complessi coniugati, $f_{12} = f_{12}^+ + f_{12}^-$, del cui calcolo ci occuperemo. Osserviamo preliminarmente che l'integrale

$$f_{12}^+ = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_1 f \psi_2^+\,dx$$

converge. Infatti, benché la funzione ψ_2^+ nella regione $x < a_2$ cresca esponenzialmente, in compenso la funzione ψ_1 nella regione $x < a_1$ decresce esponenzialmente ancora piú rapidamente (in quanto si ha dappertutto nella regione $x < a_2$, $|p_1| > |p_2|$).

Consideriamo la coordinata x come variabile complessa e spostiamo il cammino d'integrazione dall'asse reale al semipiano superiore. Quando x acquista un incremento immaginario positivo, nella funzione ψ_1 (nella regione $x > a_1$) compare un termine crescente, ma in compenso la funzione ψ_2^+ decresce piú rapidamente, poiché dappertutto nella regione $x > a_1$ si ha $p_2 > p_1$. Pertanto l'espressione integranda decresce.

Il cammino d'integrazione spostato non passa piú per i punti $x = a_1, a_2$ dell'asse reale in prossimità dei quali l'approssimazione quasi-classica è inapplicabile. Perciò lungo tutto il cammino invece delle ψ_1 e ψ_2^+ si possono usare le loro espressioni asintotiche nel semipiano superiore. Tali funzioni sono

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{C_1}{2\,[2m\,(U-E_1)]^{1/4}} \exp\left(\frac{1}{\hbar}\int_{a_1}^{x} \sqrt{2m\,(U-E_1)}\,dx\right), \\ \psi_2^+ &= \frac{C_2}{2\,[2m\,(U-E_2)]^{1/4}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar}\int_{a_2}^{x} \sqrt{2m\,(U-E_2)}\,dx\right), \end{aligned} \tag{51,4}$$

dove la determinazione delle radici è tale che esse sono positive sull'asse reale nella regione $x < a$.

Nell'integrale

$$f_{12}^{+}=\frac{C_1C_2}{4\sqrt{2m}}\int \exp\left(\frac{1}{\hbar}\int_{a_1}^{x}\sqrt{2m(U-E_1)}\,dx-\right.$$

$$\left.-\frac{1}{\hbar}\int_{a_2}^{x}\sqrt{2m(U-E_2)}\,dx\right)\frac{f(x)\,dx}{[(U-E_1)(U-E_2)]^{1/4}} \qquad (51,5)$$

ci proponiamo di spostare il cammino d'integrazione in modo tale da far diminuire, per quanto possibile, il fattore esponenziale. L'esponente ha un valore estremale soltanto nei punti in cui $U(x)=\infty$ (per $E_1 \neq E_2$ la sua derivata rispetto a x non si annulla in nessun altro punto). Quindi lo spostamento del cammino d'integrazione nel semipiano superiore è dettato soltanto dalla necessità di girare attorno ai punti singolari della funzione $U(x)$; secondo la teoria generale delle equazioni differenziali lineari essi coincidono con i punti singolari delle funzioni d'onda $\psi(x)$. La scelta concreta del cammino dipende dalla forma concreta del campo $U(x)$. Cosí, se la funzione $U(x)$ ha nel semipiano superiore un solo punto singolare $x=x_0$, l'integrazione si può eseguire lungo il cammino rappresentato nella figura 18. La parte essenziale nell'integrale è data dall'intorno immediato del punto singolare, cosicché l'elemento di matrice cercato $f_{12}=2\mathrm{Re}f_{12}^{+}$ è proporzionale sostanzialmente a un'espressione esponenzialmente piccola che si può scrivere nella forma

$$f_{12}\sim \exp\left(-\frac{1}{\hbar}\,\mathrm{Im}\left[\int^{x_0}\sqrt{2m(E_2-U)}\,dx-\int^{x_0}\sqrt{2m(E_1-U)}\,dx\right]\right) \qquad (51,6)$$

(*L. D. Landau*, 1932)[1]. Come limiti inferiori degli integrali si possono scegliere punti qualsiasi nelle regioni classicamente accessibili; la loro scelta concreta non influisce, evidentemente, sulla parte immaginaria degli integrali. Se la funzione $U(x)$ ha piú punti singolari nel semipiano superiore, occorre allora scegliere per punto x_0 nella (51,6) quello per cui l'esponente ha il valore minimo assoluto[2].

Il calcolo degli elementi di matrice quasi-classici per il moto in un campo a simmetria centrale va eseguito allo stesso modo. Però $U(r)$ va intesa ora come l'energia potenziale efficace (somma delle

[1]) La sostituzione delle funzioni d'onda con le loro espressioni asintotiche che abbiamo fatto nel dedurre le formule (51,5) e (51,6) è legittima poiché l'ordine di grandezza dell'integrale calcolato lungo il cammino rappresentato nella fig. 18 è determinato dall'ordine di grandezza dell'espressione integranda e perciò una variazione relativamente piccola dell'ultima non ha un'influenza sostanziale sul valore dell'integrale.

[2]) Supponiamo che la grandezza $f(x)$ stessa non abbia punti singolari.

energie potenziale e centrifuga) che sarà diversa per stati con diversi valori di l. In vista di ulteriori applicazioni del metodo esposto, scriveremo le energie potenziali efficaci in due stati in forma generale come $U_1(r)$ e $U_2(r)$. Allora l'esponente del fattore esponenziale dell'espressione integranda nella (51,5) avrà un valore estremale non soltanto nei punti in cui $U_1(r)$ o $U_2(r)$ diventano infinite, ma anche nei punti in cui

$$U_2(r) - U_1(r) = E_2 - E_1. \tag{51,7}$$

Perciò nella formula

$$f_{12} \sim \exp\left(-\frac{1}{\hbar}\,\mathrm{Im}\left[\int^{r_0} \sqrt{2m(E_2 - U_2)}\,dr - \int^{r_0} \sqrt{2m(E_1 - U_1)}\,dr\right]\right) \tag{51,8}$$

fra i valori r_0 in competizione occorre tener presenti non soltanto i punti singolari $U_1(r)$ e $U_2(r)$, ma anche le radici dell'equazione (51,7).

Il caso a simmetria centrale si differenzia anche per il fatto che l'integrazione in dr nella (51,1) va eseguita da 0 (e non da $-\infty$) a $+\infty$:

$$f_{12} = \int_0^\infty \chi_1 f \chi_2\,dr.$$

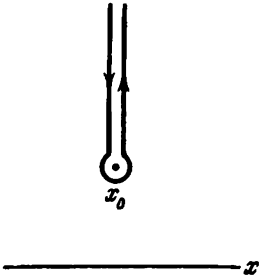


Fig. 18

In questa relazione vanno distinti due casi. Se l'espressione integranda è una funzione pari di r, l'integrazione si può formalmente estendere all'intera regione da $-\infty$ a $+\infty$, cosicché non c'è nessuna differenza da quanto visto precedentemente. Questo caso si può presentare se $U_1(r)$ ed $U_2(r)$ sono funzioni pari di r $[U(-r) = U(r)]$. Allora le funzioni d'onda $\chi_1(r)$ e $\chi_2(r)$ sono o funzioni pari o funzioni dispari (vedi § 21)[1]) e se anche la funzione $f(r)$ è pari o dispari il prodotto $\chi_1 f \chi_2$ può essere pari.

Se invece l'espressione integranda non è pari (ciò che avviene sempre se $U(r)$ non è pari), allora il punto di partenza del cammino d'integrazione non può essere spostato dal punto $r = 0$, e nell'insieme dei valori r_0 che entrano in gioco nella (51,8) va incluso anche il valore $r_0 = 0$.

---

[1]) Per $U(r)$ pari la funzione d'onda radiale $R(r)$ è pari (dispari) per l pari dispari), come è evidente dal suo comportamento per piccoli r (dove $R \sim r^l$).

PROBLEMI

1. Calcolare gli elementi di matrice quasi-classici (limitandosi al fattore esponenziale) nel campo $U = U_0 e^{-\alpha x}$.

Soluzione. $U(x)$ diventa infinita soltanto per $x \to -\infty$. Conformemente a ciò poniamo $x_0 = -\infty$ nella (51,6). L'integrazione si può estendere da $-\infty$ a $+\infty$. Entrambi gli integrali divergono al limite $-\infty$. Calcoliamoli quindi dapprima nell'intervallo tra $-x$ e $+\infty$ e poi passiamo al limite $x \to \infty$. Il risultato che otteniamo è

$$f_{12} \sim \exp\left[-\frac{\pi m}{\alpha\hbar}(v_2 - v_1)\right],$$

dove $v_1 = \sqrt{2E_1/m}$, $v_2 = \sqrt{2E_2/m}$ sono le velocità della particella all'infinito ($x \to \infty$) dove il moto è libero.

2. Lo stesso problema nel campo coulombiano $U = \frac{\alpha}{r}$ per transizioni fra gli stati con $l = 0$.

Soluzione. L'unico punto singolare della funzione $U(r)$ è il punto $r = 0$. L'integrale corrispondente è stato calcolato nel problema 2 del § 50. Il risultato che otteniamo secondo la formula (51,8) è

$$f_{12} \sim \exp\left[\frac{\pi\alpha}{\hbar}\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right)\right].$$

§ 52. *Probabilità di transizione nel caso quasi-classico*

L'attraversamento di una barriera di potenziale è un esempio di processo assolutamente impossibile nella meccanica classica. Nel caso quasi-classico la probabilità di tali processi è esponenzialmente piccola. L'esponente corrispondente può essere determinato nel modo seguente.

Considerando la transizione di un qualche sistema da uno stato ad un altro, risolviamo le corrispondenti equazioni classiche del moto e troviamo la « traiettoria » della transizione che risulta, però, complessa, conformemente all'impossibilità del processo nella meccanica classica. In particolare, risulta, in generale, complesso il « punto di transizione » q_0 nel quale ha formalmente luogo la transizione del sistema da uno stato all'altro; la posizione di questo punto è determinata dalle leggi di conservazione classiche. Calcoliamo poi l'azione $S_1(q_1, q_0) + S_2(q_0, q_2)$ per il moto del sistema nel primo stato da una certa posizione iniziale q_1 al « punto di transizione » q_0 e poi nel secondo stato da q_0 alla posizione finale q_2. La probabilità cercata sarà data allora dalla formula

$$w \sim \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\operatorname{Im}\left[S_1(q_1, q_0) + S_2(q_0, q_2)\right]\right\}. \qquad (52,1)$$

Se la posizione del « punto di transizione » non è univoca, si deve scegliere quella fra esse per cui l'esponente della (52,1) ha valore assoluto minimo (al tempo stesso, beninteso, questo valore deve

essere sufficientemente grande perché la formula (52,1) sia in generale applicabile)[1]).

La formula (52,1) corrisponde alla regola per calcolare gli elementi di matrice quasi-classici ottenuta nel paragrafo precedente. Va tuttavia sottolineato che sarebbe sbagliato calcolare il coefficiente che precede l'esponenziale nella probabilità di transizione per questo caso, a partire dal quadrato dell'elemento di matrice corrispondente.

Il metodo *delle traiettorie complesse classiche* basato sulla formula (52,1) ha un carattere generale ed è applicabile alle transizioni nei sistemi con numero arbitrario di gradi di libertà (*L. D. Landau*, 1932). Se il punto di transizione è reale, ma giace nella regione classicamente inaccessibile, la formula (52,1) coincide allora (nel caso elementare di un moto unidimensionale) con l'espressione (50,5) per la probabilità di attraversamento della barriera di potenziale.

Riflessione al di sopra dalla barriera

Applichiamo la (52,1) al problema unidimensionale della riflessione al di sopra dalla barriera, ossia della riflessione di una particella con energia che supera l'altezza della barriera. In questo caso per q_0 occorre intendere la coordinata complessa x_0 del « punto d'inversione » in cui la particella inverte la direzione del suo moto, cioè la radice complessa dell'equazione $U(x) = E$. Mostriamo come in questo caso si può calcolare il coefficiente di riflessione e contemporaneamente, con precisione anche maggiore, il coefficiente che precede l'esponenziale.

Dobbiamo di nuovo stabilire (come anche nel § 50) una corrispondenza tra la funzione d'onda a destra e lontano dalla barriera (onda trasmessa) e la funzione d'onda a sinistra e lontano dalla barriera (onda incidente + riflessa). Questo si fa facilmente con un procedimento analogo a quello già applicato nei §§ 47 e 50, considerando ψ come una funzione della variabile complessa x.

Scriviamo l'onda trasmessa nella forma

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{p}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_{x_1}^{x} p\,dx\right)$$

(dove x_1 è un punto qualunque sull'asse reale) e seguiamo la sua variazione lungo il cammino C nel semipiano superiore che gira intorno (sufficientemente lontano) al punto d'inversione x_0 (fig. 19); l'ultimo tratto di questo cammino deve trovarsi interamente a

[1]) Se l'energia potenziale stessa del sistema ha punti singolari, anche questi punti debbono appartenere al numero dei valori di q_0 in gioco.

sinistra e abbastanza lontano dal punto d'inversione, perché l'errore della funzione d'onda approssimata (quasi-classica) dell'onda incidente sia minore della grandezza piccola cercata ψ_-. L'aggiramento del punto x_0 implica il cambiamento di segno della radice $\sqrt{E - U(x)}$ e al ritorno sull'asse reale la funzione ψ_+ si trasforma quindi nell'onda ψ_- propagantesi a sinistra, cioè nell'onda riflessa[1]).

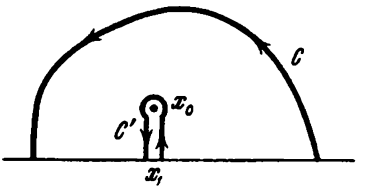


Fig. 19

Poiché le ampiezze delle onde incidente e trasmessa si possono considerare come coincidenti, il coefficiente di riflessione cercato R sarà dato semplicemente dal rapporto dei quadrati dei moduli di ψ_- e ψ_+:

$$R = \left|\frac{\psi_-}{\psi_+}\right|^2 = \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\operatorname{Im}\int_C p\,dx\right). \tag{52,2}$$

Dopo aver ottenuto questa formula si può deformare arbitrariamente il cammino d'integrazione nell'esponenziale; se lo si trasforma nel cammino C' rappresentato nella figura 19, l'integrale si riduce al doppio dell'integrale lungo il cammino da x_1 ad x_0 e otteniamo

$$R = e^{-4\sigma(x_1,\, x_0)/\hbar}, \quad \sigma(x_1, x_0) = \operatorname{Im}\int_{x_1}^{x_0} p(x)\,dx; \tag{52,3}$$

poiché la funzione $p(x)$ è reale su tutto l'asse reale, la scelta di x_1 non ha importanza. Richiamiamo l'attenzione sul fatto che il coefficiente che precede l'esponenziale nella (52,3) risulta uguale a uno (*V. L. Pokrovskij*, *S. K. Savvinyh*, *F. R. Ulinić*, 1958)).

Come abbiamo già notato, tra tutti i valori possibili di x_0 occorre scegliere quello per cui l'esponente nella (52,3) ha valore assoluto minimo (inoltre, questo valore deve essere ancora sufficientemente grande rispetto ad uno)[3]). Si sottintende anche che se l'energia potenziale $U(x)$ stessa ha punti singolari nel semipiano superiore, l'in-

[1]) L'aggiramento lungo un cammino che passa sotto il punto x_0 (per esempio, semplicemente lungo l'asse reale) trasforma invece la funzione ψ_+ nell'onda incidente.

[2]) La deduzione riportata nel testo di questo risultato appartiene a *L. D. Landau* (1961).

[3]) Vanno considerati, ovviamente, soltanto punti x_0 per cui $\sigma > 0$, cioè punti appartenenti al semipiano superiore.

tegrale $\sigma(x_1, x_0)$ ha per essi valori maggiori (in caso contrario è proprio un tal punto singolare a determinare il valore dell'esponente, ma il coefficiente che precede l'esponenziale non sarà piú quello che compare nella (52,3)). L'ultima condizione viene evidentemente violata al crescere dell'energia E se $U(x)$ diventa infinita da qualche parte del semipiano superiore: ad un certo istante il punto x_0, dove $U = E$, si sarà talmente avvicinato al punto x_∞ dove $U = \infty$ che entrambi daranno un contributo confrontabile al coefficiente di riflessione (l'integrale $\sigma(x_\infty, x_0) \sim 1$) e la formula (52,3) non sarà piú applicabile. Nel caso limite in cui E è tanto grande che l'integrale in questione è piccolo rispetto ad uno, è applicabile la teoria delle perturbazioni (vedi problema 2)[1])

PROBLEMI

1. Determinare nell'approssimazione quasi-classica, con precisione esponenziale, la probabilità di fissione del deutone nell'urto con un nucleo pesante considerato come il centro fisso di un campo coulombiano (*E. M. Lifšic*, 1939).

Soluzione. Il contributo maggiore alla probabilità di reazione è dato dagli urti con momento orbitale nullo. Nell'approssimazione quasi-classica questi sono urti «frontali» in cui il moto delle particelle si riduce al moto unidimensionale.

Sia E l'energia del deutone misurata in unità ε che corrisponde all'energia di legame del protone e del neutrone in esso; E_n e E_p sono le energie del neutrone e del protone di fissione (nelle stesse unità). Introduciamo inoltre la coordinata adimensionale $q = r/(Ze^2/\varepsilon)$ (Ze è la carica del nucleo) e indichiamo con q_0 il suo valore (in generale complesso) nel «punto di transizione», cioè nell'«istante della fissione» del deutone. Rappresentiamo E_n, E_p, E nella forma

$$E_n = \frac{v_n^2}{2}, \quad E_p = \frac{v_p^2}{2} + \frac{1}{q_0}, \quad E = v_d^2 + \frac{1}{q_0}; \tag{1}$$

v_n, v_p, v_d sono le «velocità» delle particelle nell'istante della fissione, misurate nelle unità $\sqrt{\varepsilon/m}$ (m è la massa del nucleone); v_n è reale e coincide con la velocità del neutrone di fissione, mentre v_p e v_d sono complesse. Le condizioni di conservazione dell'energia e della quantità di moto nel punto di transizione danno

$$E_p + E_n = E - 1, \quad v_p + v_n = 2v_d, \tag{2}$$

da cui

$$v_p = 2i + v_n, \quad v_d = i + v_n, \quad \frac{1}{q_0} = E + 1 - v_n^2 + 2iv_n.$$

L'azione del sistema prima della transizione corrisponde al moto del deutone nel campo del nucleo sino al punto di fissione; la sua parte immaginaria è

$$\operatorname{Im} S_1 = Ze^2 \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} \operatorname{Im} \int_\infty^{q_0} \sqrt{4\left(E - \frac{1}{q}\right)}\, dq =$$

$$= Ze^2 \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} \operatorname{Im} \left\{ 2q_0 v_d - \frac{2}{\sqrt{E}} \operatorname{Arch} \sqrt{q_0 E} \right\}. \tag{3}$$

[1]) Il caso intermedio è stato considerato da *V. L. Pokrovskij* e *I. M. Chalatnikov* (ZETF 40, 1713 (1961)).

Dopo la transizione l'azione corrisponde al moto del neutrone e del protone a partire dal punto di fissione:

$$\operatorname{Im} S_2 = Ze^2 \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} \operatorname{Im} \left\{ \int_{q_0}^{\infty} v_n \, dq + \int_{q_0}^{\infty} \sqrt{2\left(E_p - \frac{1}{q}\right)} \, dq \right\} =$$

$$= Ze^2 \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} \operatorname{Im} \left\{ -v_n q_0 - v_p q_0 + \sqrt{\frac{2}{E_p}} \operatorname{Arch} \sqrt{q_0 E_p} \right\}. \qquad (4)$$

Secondo la (52,1) la probabilità del processo è

$$w \backsim \exp\left\{ -\frac{2Ze^2}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} \operatorname{Im} \left[\sqrt{\frac{2}{E_p}} \operatorname{Arch} \sqrt{q_0 E_p} - \frac{2}{\sqrt{E}} \operatorname{Arch} \sqrt{q_0 E} \right] \right\}. \qquad (5)$$

In accordo con l'origine del primo e del secondo Arch fra parentesi quadre nelle espressioni (4) e (3) i segni delle loro parti immaginarie debbono coincidere rispettivamente con i segni di Im v_p e Im v_d (i segni di questi ultimi nella soluzione delle equazioni (2) sono scelti in modo tale da ottenere per risultato Im $(S_1 + S_2) > 0$).

Dato il carattere esponenziale della dipendenza di w da E_n, la probabilità totale di fissione (con tutti i valori di E_n ed $E_p = E - 1 - E_n$) è data dal valore assoluto minimo dell'esponente come funzione di E_n. Un'analisi mostra che questo valore si ottiene per $E_n \to 0$. Si ha allora $q_0 = 1/(E+1)$ e dalla (5) ricaviamo

$$w \backsim \exp\left\{ -\frac{2Ze^2}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} \left[\sqrt{\frac{2}{E-1}} \arccos \sqrt{\frac{E-1}{E+1}} - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{2}{\sqrt{E}} \arccos \sqrt{\frac{E}{E+1}} \right] \right\}.$$

La condizione di applicabilità di questa formula è che il valore dell'esponente sia grande (rispetto all'unità).

Calcolata la parte immaginaria dell'azione $S = S_1 + S_2$ per valori di E_n diversi da zero, si può determinare la distribuzione in funzione dell'energia delle particelle di fissione. In prossimità del valore $E_n = 0$ abbiamo[1])

$$\operatorname{Im} S(E_n) - \operatorname{Im} S(0) \approx E_n \left(\frac{d \operatorname{Im} S}{dE_n} \right)_{E_n = 0}.$$

Il calcolo porta al risultato seguente:

$$\frac{dw}{dE_n} \backsim \exp\left\{ -\frac{2Ze^2}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} E_n \left[\frac{3-E}{(E-1)(E+1)^2} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{1}{\sqrt{2(E-1)^3}} \arccos \sqrt{\frac{E-1}{E+1}} \right] \right\}.$$

2. Determinare il coefficiente di riflessione al di sopra della barriera per energie della particella tali da rendere applicabile la teoria delle perturbazioni.

---

[1]) Per $E_n = 0$ la funzione Im $S(E_n)$ ha un punto angoloso da cui cresce in due direzioni: verso i valori di E_n positivi come verso i valori negativi (i valori $E_n < 0$ corrisponderebbero alla cattura del neutrone da parte del nucleo).

Soluzione. Si ottiene applicando la formula (43,1), in cui le funzioni d'onda iniziale e finale sono onde piane che si propagano in direzioni opposte e sono normalizzate rispettivamente a una densità di corrente unitaria e a una funzione δ della quantità di moto divisa per $2\pi\hbar$. Inoltre, $dv = dp'/2\pi\hbar$, dove p' è la quantità di moto dopo la riflessione. Integrando nella (43,1) in dp' (tenuto conto della presenza della funzione δ), otteniamo

$$R = \frac{m^2}{\hbar^2 p^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} U(x)\, e^{2ipx/\hbar}\, dx \right|^2. \tag{1}$$

Questa formula è valida se è soddisfatta la condizione di applicabilità della teoria delle perturbazioni: $Ua/\hbar v \ll 1$, dove a è la larghezza della barriera (vedi la nota alla pag. 198) e al tempo stesso $pa/\hbar \leqslant 1$. Quest'ultima condizione assicura il carattere non esponenziale della dipendenza $R(p)$; in caso contrario la questione dell'applicabilità della formula (1) richiede uno studio ulteriore.

3. Determinare il coefficiente di riflessione al di sopra di una barriera quasi-classica nel caso in cui la funzione $U(x)$ ha una discontinuità in $x = x_0$.

Soluzione. Se la funzione $U(x)$ ha una qualche singolarità, per x reale, il coefficiente di riflessione è determinato essenzialmente dal campo vicino a questo punto e per il suo calcolo si può formalmente applicare la teoria delle perturbazioni, senza richiedere che sia soddisfatta la condizione della sua applicabilità per tutti i valori di x; è sufficiente che sia soddisfatta la condizione di quasi-classicità. Arriviamo allora alla formula (1) del problema 2 con la sola differenza che invece della quantità di moto della particella incidente essa deve contenere il valore della funzione $p(x)$ per $x = x_0$.

Scegliendo in questo caso il punto di discontinuità come punto $x = 0$, abbiamo nell'intorno di questo:

$$U = -F_1 x \quad \text{per} \quad x > 0, \quad U = -F_2 x \quad \text{per} \quad x < 0$$

con diversi F_1 e F_2. L'integrazione in dx viene eseguita introducendo nell'espressione integranda il fattore di smorzamento $e^{\pm\lambda x}$ (dopo di che poniamo $\lambda \to 0$). Otteniamo infine

$$R = \frac{m^2\hbar^2}{16 p_0^6} (F_2 - F_1)^2,$$

dove $p_0 = p(0)$.

§ 53. *Transizioni per effetto di perturbazioni adiabatiche*

Abbiamo già ricordato nel § 41 che nel limite di una perturbazione variabile in modo arbitrariamente lento con il tempo la probabilità di transizione di un sistema da uno stato ad un altro tende a zero. Esaminiamo ora questo problema quantitativamente calcolando la probabilità di transizione per effetto di una perturbazione lentamente variabile (adiabatica) (*L. D. Landau*, 1961).

Supponiamo che l'hamiltoniana del sistema sia una funzione del tempo lentamente variabile che tende a determinati limiti per $t \to \pm\infty$. Siano inoltre $\psi_n(q, t)$ e $E_n(t)$ le autofunzioni e gli autovalori dell'energia (dipendenti dal tempo come da un parametro) che si ottengono in seguito alla soluzione dell'equazione di Schrödinger $\hat{H}(t)\psi_n = E_n\psi_n$; dato il carattere adiabatico della variazione temporale di $\hat{H}$, anche le variazioni di E_n e ψ_n con il tempo avven-

gono lentamente. Il problema che dobbiamo risolvere consiste nella determinazione della probabilità w_{21} di trovare il sistema per $t \to + + \infty$ in uno stato ψ_2, se per $t \to - \infty$ esso si trovava nello stato ψ_1.

La lentezza della perturbazione implica una durata lunga del « processo di transizione » e quindi la variazione dell'azione in questo tempo (data dall'integrale $-\int E(t)\,dt$) è grande. In questo senso il problema posto ha un carattere quasi-classico, e nella determinazione della probabilità di transizione cercata hanno un ruolo essenziale quei valori $t = t_0$ per cui

$$E_1(t_0) = E_2(t_0) \tag{53,1}$$

e che corrispondono in un certo senso all'« istante di transizione » nella meccanica classica (cfr. § 52); è ovvio che in realtà tale transizione è classicamente impossibile, cosa che è espressa dal fatto che le radici dell'equazione (53,1) sono complesse. Sorge quindi la necessità di indagare le proprietà delle soluzioni dell'equazione di Schrödinger per valori complessi del parametro t nell'intorno del punto $t = t_0$ in cui due autovalori dell'energia diventano uguali.

Come vedremo, in prossimità di questo punto le autofunzioni ψ_1 e ψ_2 dipendono fortemente da t. Per determinare questa dipendenza, introduciamo preliminarmente le loro combinazioni lineari (che indichiamo ancora con φ_1 e φ_2) che soddisfano le condizioni

$$\int \varphi_1^2\,dq = \int \varphi_2^2\,dq = 0, \quad \int \varphi_1\varphi_2\,dq = 1. \tag{53,2}$$

Ciò si può sempre ottenere con una scelta appropriata dei coefficienti complessi (funzioni di t). Le funzioni φ_1 e φ_2 non hanno piú singolarità per $t = t_0$.

Cercheremo ora le autofunzioni sotto forma di combinazioni lineari

$$\psi = a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2. \tag{53,3}$$

Occorre tener presente che per i valori complessi del « tempo » t l'operatore $\hat{H}(t)$ (del tipo (17,4)) da esso dipendente coincide sempre con il suo trasposto ($\hat{H} = \tilde{\hat{H}}$), ma non è piú hermitiano ($\hat{H} \neq \tilde{\hat{H}}^*$) poiché l'energia potenziale $U(t) \neq U(t)^*$.

Sostituiamo la (53,3) nell'equazione di Schrödinger e, dopo averla moltiplicata a sinistra una volta per φ_1 e un'altra volta per φ_2, integriamo in dq. Introducendo le notazioni

$$H_{ik}(t) = \int \varphi_i \hat{H} \varphi_k\,dq \tag{53,4}$$

e tenendo conto che $H_{12} = H_{21}$, grazie alla proprietà suindicata dell'hamiltoniana, otteniamo il sistema di equazioni:

$$\begin{aligned} H_{11}a_1 + H_{12}a_2 &= Ea_2, \\ H_{12}a_1 + H_{22}a_2 &= Ea_1. \end{aligned} \tag{53,5}$$

La condizione di risolubilità di questo sistema è data dall'equazione $(H_{12} - E)^2 = H_{11}H_{22}$ le cui radici determinano gli autovalori dell'energia

$$E = H_{12} \pm \sqrt{H_{11}H_{22}}. \tag{53,6}$$

Dopo di che dalla (53,5) ricaviamo

$$\frac{a_2}{a_1} = \pm \sqrt{\frac{H_{11}}{H_{22}}}. \tag{53,7}$$

Dalla (53,6) si vede che, affinché due autovalori coincidano nel punto $t = t_0$, occorre che in esso si annulli o H_{11} o H_{22}. Supponiamo che si annulli H_{11}. In generale, una funzione si annulla in un punto regolare proporzionalmente a $t - t_0$. Perciò

$$E(t) - E(t_0) = \pm \text{costante} \cdot \sqrt{t - t_0}, \tag{53,8}$$

cioè $E(t)$ ha per $t = t_0$ un punto di diramazione. Inoltre, anche $a_2 \sim \sqrt{t - t_0}$, cosicché nel punto $t = t_0$ esiste una sola autofunzione coincidente con φ_1.

Vediamo ora che il problema posto è formalmente del tutto analogo al problema della riflessione al di sopra della barriera considerato nel § 52. Abbiamo ora a che fare con una funzione d'onda « quasi-classica rispetto al tempo » $\Psi(t)$ (in luogo della funzione quasi-classica rispetto alla coordinata nel § 52). Si chiede di determinare un termine del tipo $c_2 \psi_2 \exp(-iE_2t/\hbar)$ nella funzione d'onda per $t \to +\infty$, se per $t \to -\infty$ la funzione d'onda è $\Psi(t) = \psi_1 \exp(-iE_1t/\hbar)$ (analogamente al problema della determinazione dell'onda riflessa per $x \to -\infty$ rispetto all'onda trasmessa per $x \to +\infty$); la probabilità di transizione cercata è $w_{21} = |c_2|^2$. Inoltre, l'azione $S = -\int E(t)\,dt$ è espressa dall'integrale rispetto al tempo di una funzione avente punti di diramazione complessi (come similmente aveva punti di diramazione complessi la funzione $p(x)$ nell'integrale $\int p\,dx$). Quindi il problema considerato si risolve con un cammino nel piano della variabile complessa t (da grandi valori negativi a grandi valori positivi) in modo del tutto analogo a quanto è stato fatto nel § 52 nel piano della variabile x, e non ripeteremo qui i ragionamenti relativi.

Supponiamo che sull'asse reale $E_2 > E_1$; allora l'integrale deve essere valutato lungo un cammino che giace nel semipiano supe-

riore della variabile complessa t (e lungo il quale il rapporto $\exp(-iE_2t/\hbar)/\exp(-iE_1t/\hbar)$ cresce). Come risultato otteniamo la formula (analoga alla formula (52,2))

$$w_{21} = \exp\left(\frac{2}{\hbar}\,\mathrm{Im}\int_{C'} E(t)\,dt\right), \tag{53,9}$$

dove l'integrazione è eseguita lungo il cammino rappresentato nella fig. 19 (percorso da sinistra verso destra).

Nel ramo a sinistra di questo cammino $E = E_1$, e in quello a destra $E = E_2$. Perciò si può riscrivere la (53,9) nella forma

$$w_{21} = \exp\left(-2\,\mathrm{Im}\int_{t_1}^{t_0} \omega_{21}(t)\,dt\right), \tag{53,10}$$

dove $\omega_{21} = (E_2 - E_1)/\hbar$; t_1 è un punto qualsiasi sull'asse reale t e come t_0 si deve prendere quella fra le radici dell'equazione (53,1) appartenenti al semipiano superiore per cui l'esponente nella (53,10) ha valore assoluto minimo[1]). Inoltre, con la transizione diretta dallo stato 1 allo stato 2 si possono avere anche « cammini di transizione » attraverso diversi stati intermedi le cui probabilità si esprimono con formule analoghe. Cosí, per la transizione lungo il « cammino » $1 \to 3 \to 2$ l'integrale nella (53,10) viene sostituito con la somma di due integrali

$$\int^{t_0^{(31)}} \omega_{31}(t)\,dt + \int^{t_0^{(23)}} \omega_{23}(t)\,dt,$$

i cui limiti superiori sono « punti d'intersezione » dei rispettivi termini $E_1(t)$, $E_3(t)$ e $E_2(t)$, $E_3(t)$; questo risultato si ottiene percorrendo un cammino che racchiude entrambi questi due punti complessi[2]).

---

[1]) Fra i valori di t_0 in gioco vanno considerati anche i punti in cui $E(t)$ diventa infinita (ma per questi punti il coefficiente che precede l'esponenziale nella (53,9) sarebbe diverso).

[2]) Il caso di stati intermedi, appartenenti allo spettro continuo, richiede uno studio particolare.

Capitolo VIII

SPIN

§ 54. *Spin*

Come nella meccanica classica, anche nella meccanica quantistica la legge di conservazione del momento angolare è una conseguenza dell'isotropia dello spazio rispetto ad un sistema chiuso. Già in questo fatto si rivela il legame del momento angolare con le proprietà di simmetria rispetto alle rotazioni. Ma nella meccanica quantistica questo legame diventa particolarmente profondo e costituisce la sostanza del contenuto fondamentale del concetto stesso di momento angolare, tanto piú che la definizione classica di momento angolare di una particella come prodotto vettoriale del raggio vettore e della quantità di moto perde qui il suo diretto significato a causa dell'impossibilità di misurare simultaneamente le due grandezze in questione.

Nel § 28 abbiamo visto che l'assegnazione dei valori l e m determina la dipendenza angolare della funzione d'onda di una particella e, di conseguenza, tutte le sue proprietà di simmetria rispetto alle rotazioni. Nella forma piú generale la formulazione di queste proprietà si riduce alla deduzione della legge di trasformazione delle funzioni d'onda nelle rotazioni del sistema di coordinate.

La funzione d'onda ψ_{LM} di un sistema di particelle (con i valori dati del momento angolare L e della sua proiezione M) resta immutata[1]) soltanto nella rotazione del sistema di coordinate attorno all'asse z. Ogni rotazione, invece, che cambia la direzione dell'asse z ha come conseguenza che la proiezione del momento angolare sull'asse z già non ha piú un valore determinato. Ciò vuol dire che nel nuovo sistema di coordinate la funzione d'onda si trasforma, in generale, in una sovrapposizione (combinazione lineare) di $2L + 1$ funzioni corrispondenti ai diversi valori possibili di M (per un dato L). Si può dire che nelle rotazioni del sistema di coordinate le $2L + 1$ funzioni ψ_{LM} si trasformano tra di loro[2]). La legge di questa tra-

[1]) Con precisione a meno di un fattore di fase inessenziale.

[2]) Secondo la terminologia matematica, queste funzioni realizzano le cosiddette *rappresentazioni irriducibili* del gruppo delle rotazioni. Il numero di funzioni che si trasformano tra di loro è detto *dimensione* della rappresentazione, e si suppone che non esistono combinazioni lineari di queste funzioni tali che questo numero possa venire ulteriormente diminuito.

sformazione, cioè i coefficienti della sovrapposizione (come funzioni degli angoli di rotazione degli assi coordinati), e determinata completamente dall'assegnazione dei valori di L. In tal modo, il momento angolare acquista il significato di un numero quantico che classifica gli stati del sistema secondo le loro proprietà di trasformazione rispetto alle rotazioni del sistema di coordinate. Questo aspetto del concetto di momento angolare ha un'importanza essenziale nella meccanica quantistica poiché esso non è legato direttamente con la dipendenza esplicita delle funzioni d'onda dagli angoli; la legge di trasformazione delle funzioni d'onda fra di loro si può formulare in modo indipendente, senza dover ricorrere alla dipendenza angolare.

Consideriamo una particella composta (per esempio, un nucleo atomico) che si trovi in un determinato stato interno e il cui baricentro sta in quiete. Oltre ad una energia interna determinata, essa possiede anche un determinato valore del momento angolare L, che dipende dal moto interno delle particelle componenti; questo momento angolare può avere $2L + 1$ orientazioni diverse nello spazio. In altre parole, nel considerare il moto di una particella composta come un tutto dobbiamo, oltre alle sue coordinate, assegnarle ancora una variabile discreta: la proiezione del suo momento angolare interno su una qualche direzione scelta nello spazio.

Considerando il momento angolare nei termini suindicati, la questione della sua origine non è piú essenziale, e noi arriviamo in modo naturale all'idea del momento angolare « intrinseco » che deve essere assegnato ad una particella, indipendentemente dal fatto sia essa « composta » o « elementare ».

In tal modo nella meccanica quantistica si deve assegnare alla particella elementare un momento angolare « intrinseco » non legato con il suo moto nello spazio. Questa proprietà delle particelle elementari è squisitamente quantistica (essa scompare nel passaggio al limite $\hbar \to 0$) e, di conseguenza, non ammette un'interpretazione classica[1]).

Il momento angolare intrinseco di una particella è chiamato *spin* della particella, a differenza del momento angolare legato al moto della particella nello spazio, che è detto *momento angolare orbitale*[2]). Può trattarsi sia di una particella elementare che di una particella composta ma che si comporta in una serie di fenomeni considerati come elementare (per esempio, un nucleo atomico).

---

[1]) In particolare, sarebbe assolutamente assurdo considerare il momento angolare « intrinseco » di una particella elementare come risultato della sua rotazione « attorno al proprio asse ».

[2]) L'idea fisica della presenza nell'elettrone di un momento angolare intrinseco fu proposta da *G. Uhlenbeck* e *S. Gaudsmit*, nel 1925. Nella meccanica quantistica lo spin venne introdotto da *W. Pauli* (1927).

Lo spin di una particella (misurato, come il momento angolare orbitale, in unità $\hbar$) sarà indicato con s.

Per le particelle aventi uno spin, la descrizione dello stato mediante la funzione d'onda deve determinare non soltanto le probabilità delle sue diverse posizioni nello spazio, ma anche le probabilità delle diverse orientazioni possibili del suo spin. In altre parole, la funzione d'onda deve dipendere non soltanto da tre variabili continue, cioè dalle coordinate della particella, ma anche da *una variabile di spin* discreta che determina il valore della proiezione dello spin su una direzione scelta nello spazio (asse z) e suscettibile di un numero limitato di valori discreti (che indicheremo in seguito con la lettera σ).

Sia $\psi(x, y, z; \sigma)$ una tale funzione d'onda. Essa rappresenta sostanzialmente un insieme di funzioni delle coordinate, che corrispondono a diversi valori di σ; parleremo di queste funzioni come *delle componenti di spin* della funzione d'onda. Allora l'integrale

$$\int |\psi(x, y, z; \sigma)|^2 dV$$

determina la probabilità della particella di avere un determinato valore di σ. Quanto alla probabilità della particella di trovarsi nell'elemento di volume dV, ma con un valore arbitrario di σ, essa è

$$dV \sum_{\sigma} |\psi(x, y, z; \sigma)|^2.$$

L'operatore quantomeccanico dello spin, applicato alla funzione d'onda, agisce appunto sulla variabile di spin σ. In altri termini, esso trasforma in un certo modo le componenti della funzione d'onda tra di loro. La forma di questo operatore sarà stabilita più avanti. Ma già partendo da considerazioni generali, è facile convincersi che gli operatori $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$, $\hat{s}_z$ soddisfano le stesse condizioni di commutazione degli operatori del momento angolare orbitale.

L'operatore del momento angolare coincide sostanzialmente con l'operatore di rotazione infinitesima. Nel dedurre nel § 26 l'espressione dell'operatore del momento angolare orbitale abbiamo considerato il risultato dell'applicazione dell'operazione di rotazione a una funzione delle coordinate. Nel caso del momento angolare di spin tale deduzione perde senso in quanto l'operatore dello spin agisce sulla variabile di spin e non sulle coordinate. Quindi per ottenere le relazioni di commutazione cercate dobbiamo considerare l'operazione di rotazione infinitesima in forma generale, come rotazione del sistema di coordinate. Effettuando una rotazione infinitesima attorno all'asse x seguita da un'altra attorno all'asse y e poi due rotazioni ancora attorno a questi assi in senso inverso, è facile convincersi con un calcolo diretto che la differenza fra i risultati

di ambedue le operazioni è equivalente a una rotazione infinitesima attorno all'asse z (di un angolo uguale al prodotto degli angoli di rotazione attorno agli assi x ed y). Non staremo qui ad eseguire questi semplici calcoli in seguito ai quali si ottengono di nuovo le relazioni di commutazione ordinarie tra gli operatori delle componenti del momento angolare che, di conseguenza, devono valere anche per gli operatori dello spin:

$$\{\hat{s}_y, \hat{s}_z\} = i\hat{s}_x, \quad \{\hat{s}_z, \hat{s}_x\} = i\hat{s}_y, \quad \{s_x, s_y\} = i\hat{s}_z \tag{54,1}$$

con tutte le conseguenze fisiche che ne derivano.

Le relazioni di commutazione (54,1) permettono di determinare i valori possibili della grandezza assoluta e delle componenti dello spin. L'intera deduzione, fatta nel § 27 (formule (27,7)-(27,9)), era basata solo sulle relazioni di commutazione e perciò può essere applicata anche qui; occorre soltanto, in queste formule, sostituire s a L. Dalle formule (27,7) segue che gli autovalori della proiezione dello spin formano una successione di numeri che differiscono di un'unità. Non possiamo, però, affermare ora che questi autovalori debbono essere interi, come abbiamo visto per la proiezione L_z del momento angolare orbitale (il ragionamento fatto all'inizio del § 27 qui è inapplicabile perché basato sull'espressione (26,14) per l'operatore $\hat{l}_{zz}$ specifica per il momento angolare orbitale).

Inoltre, la successione degli autovalori di s_z è limitata superiormente ed inferiormente da valori uguali in modulo e contrari in segno, che denotiamo con $\pm s$. La differenza $2s$ fra il valore massimo e quello minimo di s_z deve essere un numero intero positivo o zero. Quindi il numero s può avere i valori 0, 1/2, 1, 3/2, . . .

In tal modo gli autovalori del quadrato dello spin sono uguali a

$$s^2 = s(s+1), \tag{54,2}$$

dove s può essere o un numero intero (compreso lo zero) o un numero semintero. Per un dato s la componente s_z dello spin può prendere i valori s, $s-1$, . . ., $-s$, in totale $2s+1$ valori. Conformemente a ciò anche la funzione d'onda di una particella di spin s ha $2s+1$ componenti[1]).

L'esperienza mostra che la maggior parte delle particelle elementari — elettroni, positroni, protoni, neutroni, mesoni μ e tutti gli iperoni (Λ, Σ, Ξ) — hanno spin 1/2. Esistono inoltre altre particelle elementari — mesoni π e mesoni K — che hanno spin 0.

---

[1]) Poiché s è per ogni tipo di particelle un numero dato, nel passaggio al limite classico ($\hbar \to 0$) il momento angolare di spin $\hbar s$ si annulla. Per il momento angolare orbitale questo ragionamento non ha senso poiché l può avere valori arbitrari. Il passaggio alla meccanica classica significa che, contemporaneamente, $\hbar$ tende a zero e l all'infinito, cosicché il prodotto $\hbar l$ resta finito.

Il momento angolare totale di una particella è la somma del suo momento angolare orbitale **l** e dello spin **s**. I loro operatori, agendo su funzioni di variabili del tutto diverse, ovviamente commutano.

Gli autovalori del momento angolare totale

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s} \tag{54,3}$$

sono determinati dalla stessa regola del « modello vettoriale », cosí come la somma dei momenti angolari orbitali di due particelle diverse (§ 31). Precisamente, per dati valori di l e s il momento angolare totale può avere i valori $l + s$, $l + s - 1$, . . ., $| l - s |$. Cosí, per un elettrone (spin 1/2) con momento angolare orbitale l differente da zero il momento angolare totale può essere uguale a $j = l \pm 1/2$; per $l = 0$ il momento angolare j ha, naturalmente, un solo valore: $j = 1/2$.

L'operatore del momento angolare totale **J** del sistema di particelle è uguale alla somma degli operatori dei momenti **j** di ciascuna particella, cosicché i suoi valori sono dati di nuovo dalle regole del modello vettoriale. Il momento **J** si può rappresentare nella forma

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \quad \mathbf{L} = \sum_a \mathbf{l}_a, \quad \mathbf{S} = \sum_a \mathbf{s}_a, \tag{54,4}$$

dove **S** si può chiamare spin totale e **L** momento angolare orbitale totale del sistema.

Notiamo che se lo spin totale del sistema è semintero (o intero), tale sarà anche il momento angolare totale, poiché il momento angolare orbitale è sempre intero. In particolare, se il sistema è formato da un numero pari di particelle identiche, il suo spin totale è comunque intero e, di conseguenza, intero sarà anche il momento angolare totale.

Gli operatori del momento angolare totale **j** di una particella (o **J** di un sistema di particelle) soddisfano le stesse regole di commutazione degli operatori del momento angolare orbitale o dello spin, poiché queste sono regole di commutazione del tutto generali valide per ogni momento angolare. Per ogni momento angolare sono ancora valide le formule (27,13) per gli elementi di matrice del momento angolare, che derivano dalle regole di commutazione, se gli elementi di matrice sono determinati rispetto alle autofunzioni dello stesso momento angolare. Restano valide (con appropriate modificazioni delle notazioni) anche le formule (29,7) - (29,10) per gli elementi di matrice di grandezze vettoriali arbitrarie.

PROBLEMA

Una particella di spin 1/2 si trova in uno stato con determinato valore $s_z = 1/2$. Determinare la probabilità dei valori possibili della proiezione dello spin sull'asse z' che forma un angolo θ con l'asse z.

Soluzione. Il vettore medio dello spin $\bar{s}$ è diretto, ovviamente, lungo l'asse z ed è uguale in modulo a 1/2. Proiettandolo sull'asse z', troviamo che il valore medio dello spin nella direzione z' è $\bar{s}_{z'} = 1/2 \cos\theta$. D'altra parte, abbiamo $\bar{s}_{z'} = 1/2\,(w_+ - w_-)$, dove $w_\pm$ sono le probabilità dei valori $s_{z'} = \pm 1/2$. Tenendo anche conto che $w_+ + w_- = 1$, troviamo

$$w_+ = \cos^2(\theta/2), \quad w_- = \operatorname{sen}^2(\theta/2).$$

§ 55. *Operatore dello spin*

Piú avanti, in questo capitolo, non ci interesseremo della dipendenza delle funzioni d'onda dalle coordinate. Parlando per esempio del comportamento di una funzione $\psi(x, y, z; \sigma)$ per una rotazione del sistema di coordinate, si può sottintendere che la particella si trova nell'origine delle coordinate, cosicché le sue coordinate restano immutate in questa rotazione e i risultati ottenuti caratterizzano appunto il comportamento della funzione ψ rispetto alla variabile di spin σ.

La variabile σ differisce dalle variabili ordinarie (delle coordinate) per il suo carattere discreto. La forma piú generale di un operatore lineare agente sulle funzioni della variabile discreta σ si può scrivere nella forma

$$(\hat{f}\psi)(\sigma) = \sum_{\sigma'} f_{\sigma\sigma'}\psi(\sigma'), \tag{55,1}$$

dove $f_{\sigma\sigma'}$, sono costanti; mettendo $\hat{f}\psi$ tra parentesi, vogliamo sottolineare che la variabile di spin che segue si riferisce non piú alla funzione iniziale ψ, bensí alla funzione che risulta dall'azione dell'operatore $\hat{f}$. Si vede facilmente che le grandezze $f_{\sigma\sigma'}$, coincidono con gli elementi di matrice dell'operatore, dati dalla regola solita (11,5)[1].

L'integrazione rispetto alle coordinate nella definizione (11,5) è sostituita ora dalla somma sulla variabile discreta, cosicché la definizione dell'elemento di matrice assume la forma

$$f_{\sigma_2\sigma_1} = \sum_{\sigma} \psi^*_{\sigma_2}(\sigma)\,[\hat{f}\psi_{\sigma_1}(\sigma)]. \tag{55,2}$$

Qui $\psi_{\sigma_1}(\sigma)$ e $\psi_{\sigma_2}(\sigma)$ sono le autofunzioni dell'operatore $\hat{s}_z$, corrispondenti agli autovalori $s_z = \sigma_1$ e $s_z = \sigma_2$; ciascuna di tali funzioni corrisponde allo stato in cui la particella ha un valore determinato di

---

[1]) Osserviamo che in questo caso gli indici degli elementi di matrice nel secondo membro della (55,1) sono scritti nella successione inversa di quella usuata nella (11,11).

s_z, cioè fra tutte le componenti della funzione d'onda una sola è diversa da zero[1]):

$$\psi_{\sigma_1}(\sigma) = \delta_{\sigma\sigma_1}, \quad \psi_{\sigma_2}(\sigma) = \delta_{\sigma\sigma_2}. \tag{55,3}$$

Secondo la (55,1) abbiamo

$$(\hat{f}\psi_{\sigma_1})(\sigma) = \sum_{\sigma'} f_{\sigma\sigma'}\psi_{\sigma_1}(\sigma') = \sum_{\sigma'} f_{\sigma\sigma'}\delta_{\sigma'\sigma_1} = f_{\sigma\sigma_1},$$

e dopo la sostituzione, insieme con $\psi_{\sigma_2}(\sigma)$, nella (55,2) l'ultima uguaglianza è soddisfatta automaticamen te, ciò che conferma l'affermazione fatta.

In tal modo, gli operatori agenti su funzioni di σ si possono rappresentare in forma di matrici di rango $(2s + 1)$. In particolare, questo riguarda l'operatore dello spin stesso la cui azione sulla funzione d'onda è espressa, secondo la (55,1), dalla formula

$$(\hat{\mathbf{s}}\psi)(\sigma) = \sum_{\sigma} \mathbf{s}_{\sigma\sigma'}\psi(\sigma'). \tag{55,4}$$

In accordo con quanto detto sopra (fine del § 54), le matrici $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$, $\hat{s}_z$ coincidono con le matrici ottenute nel § 27, $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$, in cui occorre soltanto sostituire le lettere L ed M con le lettere s e σ:

$$\begin{aligned} (s_x)_{\sigma,\sigma-1} &= (s_x)_{\sigma-1,\sigma} = \frac{1}{2}\sqrt{(s+\sigma)(s-\sigma+1)}, \\ (s_y)_{\sigma,\sigma-1} &= -(s_y)_{\sigma-1,\sigma} = -\frac{i}{2}\sqrt{(s+\sigma)(s-\sigma+1)}, \\ (s_z)_{\sigma\sigma} &= \sigma. \end{aligned} \tag{55,5}$$

Abbiamo cosí definito l'operatore di spin.

Nel caso piú importante in cui lo spin è uguale a 1/2 ($s = 1/2$, $\sigma = \pm 1/2$) queste matrici sono di rango due e hanno la forma

$$\hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \tag{55,6}$$

---

[1]) Piú precisamente si dovrebbe scrivere:

$$\psi_{\sigma_1}(\sigma) = \psi(x, y, z)\,\delta_{\sigma_1\sigma};$$

nella (55,3) sono omessi i fattori dipendenti dalle coordinate qui inessenziali.

Sottolineiamo ancora una volta la necessità di distinguere l'autovalore dato di s_z (σ_1 oppure σ_2) dalla variablie indipendente σ!

dove[1])

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{55,7}$$

Le matrici (55,7) si chiamano *matrici di Pauli*. La matrice $\hat{s}_z = \hat{\sigma}_z/2$ è diagonale, come deve essere per una matrice determinata in base alle autofunzioni della grandezza s_z[2]).

Rileviamo alcune proprietà specifiche delle matrici di Pauli. Moltiplicando direttamente le matrici (55,7) otteniamo le uguaglianze

$$\hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = 1,$$
$$\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z = i\hat{\sigma}_x, \quad \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x = i\hat{\sigma}_y, \quad \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y = i\hat{\sigma}_z. \tag{55,8}$$

Combinandole con le regole generali di commutazione (54,1), troviamo

$$\hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_k + \hat{\sigma}_k\hat{\sigma}_i = 2\delta_{ik}, \tag{55,9}$$

cioè le matrici di Pauli anticommutano. Queste uguaglianze permettono di verificare la validità delle formule utili seguenti:

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}}^2 = 3, \quad (\hat{\boldsymbol{\sigma}}\mathbf{a})(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\mathbf{b}) = \mathbf{ab} + i\hat{\boldsymbol{\sigma}}[\mathbf{ab}], \tag{55,10}$$

dove **a** e **b** sono due vettori arbitrari[3]). Da queste relazioni segue che ogni espressione scalare polinomiale, formata di matrici $\hat{\sigma}_i$, si riduce a termini indipendenti da $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ e a termini di primo grado in $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$; ne risulta che, in generale, ogni funzione scalare dell'operatore $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ si riduce a una funzione lineare (vedi problema 1). Notiamo infine, il valore delle tracce (somme delle componenti diagonali) delle matrici di Pauli e dei loro prodotti:

$$\mathrm{Sp}\,\sigma_i = 0, \quad \mathrm{Sp}\,\sigma_i\sigma_k = 2\delta_{ik}. \tag{55,11}$$

I paragrafi seguenti di questo capitolo sono dedicati allo studio particolareggiato delle proprietà spinoriali delle funzioni d'onda,

---

[1]) Nello scrivere le matrici nella forma (55,7) le righe e le colonne vengono numerate con i valori di σ. Il numero della riga corrisponde al primo indice nell'elemento di matrice e il numero della colonna al secondo. Nel caso in esame questi numeri sono: $+1/2$, $-1/2$. L'azione dell'operatore, secondo la regola (55,4), consiste nella moltiplicazione della σ-esima riga della matrice per le componenti della funzione d'onda disposte in colonna

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi & (1/2) \\ \psi & (-1/2) \end{pmatrix}.$$

[2]) Il fatto che le proiezioni dello spin e le matrici di Pauli si indicano con la stessa lettera non può generare equivoci poiché le matrici di Pauli hanno un accento circonflesso sopra la lettera.

[3]) I termini non dipendenti da $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ nei secondi membri delle uguaglianze (55,8) — (55,10) vanno ovviamente intesi come costanti moltiplicate per una matrice unità di rango 2.

compreso il loro comportamento per rotazioni arbitrarie del sistema di coordinate. Ma già ora osserviamo una proprietà importante di queste funzioni: il comportamento rispetto alle rotazioni intorno all'asse z.

Eseguiamo una rotazione infinitesima di un angolo $\delta\varphi$ intorno all'asse z. L'operatore di tale rotazione è espresso dall'operatore del momento angolare (in questo caso dello spin) nella forma $1 + i\delta\varphi\hat{s}_z$. Quindi in seguito alla rotazione le funzioni $\psi(\sigma)$ diventano $\psi(\sigma) + \delta\psi(\sigma)$, dove

$$\delta\psi(\sigma) = i\delta\varphi\hat{s}_z\psi(\sigma) = i\sigma\psi(\sigma)\,\delta\varphi.$$

Riscrivendo questa relazione nella forma $d\psi/d\varphi = i\sigma\psi(\sigma)$ e integrando, troviamo che per una rotazione di angolo φ finito le funzioni $\psi(\sigma)$ diventano

$$\psi(\sigma)' = \psi(\sigma)\,e^{i\sigma\varphi}. \qquad (55,12)$$

In particolare, per una rotazione di angolo 2π esse vengono moltiplicate per il fattore $e^{2\pi i\sigma}$, identico per tutti i σ e uguale a $(-1)^{2s}$ (il numero 2σ ha sempre la stessa parità di $2s$). In tal modo, per una rotazione completa del sistema di coordinate attorno all'asse z le funzioni d'onda di una particella di spin intero tornano al loro valore iniziale, mentre le funzioni d'onda di particelle di spin semintero cambiano di segno.

PROBLEMI

1. Ridurre una funzione arbitraria dello scalare $a + \mathbf{b}\sigma$, lineare rispetto alle matrici di Pauli, a un'altra funzione lineare.

Soluzione. Per determinare i coefficienti nella formula cercata

$$f(a + \mathbf{b}\hat{\sigma}) = A + \mathbf{B}\hat{\sigma}$$

osserviamo che, orientando l'asse z lungo la direzione $\mathbf{b}$, gli autovalori dell'operatore $a + \mathbf{b}\hat{\sigma}$ sono uguali ad $a \pm b$ e i corrispondenti autovalori dell'operatore $f(a + \mathbf{b}\hat{\sigma})$ sono uguali a $f(a \pm b)$. Da qui troviamo

$$A = \frac{1}{2}[f(a+b) + f(a-b)], \quad \mathbf{B} = \frac{\mathbf{b}}{2b}[f(a+b) - f(a-b)].$$

2. Determinare i valori del prodotto scalare $\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2$ degli spin (1/2) di due particelle in stati in cui lo spin totale del sistema $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ ha valori determinati (0 oppure 1).

Soluzione. Secondo la formula generale (31,3), valida per l'addizione di due momenti angolari qualsiasi, troviamo

$$s_1s_2 = 1/4 \text{ per } S = 1, \quad s_1s_2 = -3/4 \text{ per } S = 0.$$

3. Quali potenze dell'operatore $\hat{\mathbf{s}}$ per spin arbitrario s sono indipendenti?

Soluzione. L'operatore

$$(\hat{s}_z - s)(\hat{s}_z - s + 1)\ldots(\hat{s}_z + s),$$

formato dalle differenze fra $\hat{s}_z$ e tutti gli autovalori possibili di s_z, dà zero agendo su qualsiasi funzione d'onda e, di conseguenza, è nullo esso stesso. Ne segue che $(\hat{s}_z)^{2s+1}$ si esprime con potenze inferiori dell'operatore $\hat{s}_z$, cosicché sono indipendenti soltanto le potenze da 1 a $2s$.

§ 56. *Spinori*

Per spin nullo la funzione d'onda ha una sola componente: ψ (0). L'operatore di spin agendo su di essa dà zero: $\hat{s}\psi = 0$. Poichè $\hat{s}$ è legato all'operatore di rotazioni infinitesime, ciò significa che la funzione d'onda di una particella con spin nullo non cambia nelle rotazioni del sistema di coordinate, cioè è uno scalare.

La funzione d'onda di una particella con spin 1/2 ha due componenti: ψ (1/2) e ψ (—1/2). Per rendere piú comode le generalizzazioni successive, indicheremo queste componenti con gli indici 1 e 2, rispettivamente, scritti accanto alla lettera in alto; una grandezza con due componenti

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi^1 \\ \psi^2 \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \psi & (1/2) \\ \psi & (-1/2) \end{pmatrix} \tag{56,1}$$

si chiama *spinore*.

In una rotazione arbitraria del sistema di coordinate le componenti spinoriali subiscono una trasformazione lineare

$$\psi^{1\prime} = a\psi^1 + b\psi^2, \quad \psi^{2\prime} = c\psi^1 + d\psi^2, \tag{56,2}$$

che può essere scritta nella forma

$$\psi^{\lambda\prime} = (\hat{U}\psi)^\lambda, \quad \hat{U} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}, \tag{56,3}$$

dove $\hat{U}$ è la matrice di trasformazione[1]). Gli elementi di questa matrice sono in generale complessi e sono funzioni degli angoli di rotazione degli assi coordinati. Essi sono mutuamente legati da relazioni che seguono immediatamente dalle condizioni fisiche cui deve soddisfare lo spinore come funzione d'onda della particella.

Consideriamo la forma bilineare

$$\psi^1\varphi^2 - \psi^2\varphi^1, \tag{56,4}$$

dove φ e ψ sono due spinori. Un calcolo semplice dà

$$\psi^{1\prime}\varphi^{2\prime} - \psi^{2\prime}\varphi^{1\prime} = (ad - bc)\,(\psi^1\varphi^2 - \psi^2\varphi^1),$$

cioè la grandezza (56,4) in una rotazione del sistema di coordinate si trasforma in se stessa. Ora se non si ha che una funzione che si trasforma

---

[1]) Scrivendo $\hat{U}\psi$ s'intende che le righe della matrice $\hat{U}$ debbono essere moltiplicate per la colonna ψ.

in se stessa, questa può considerarsi come corrispondente a uno stato di spin zero e quindi deve essere una scalare, cioè deve restare invariata per una rotazione del sistema di coordinate. Da queste considerazioni ricaviamo l'uguaglianza

$$ad - bc = 1; \tag{56,5}$$

cioè il determinante della matrice di trasformazione è uguale all'unità[1]).

Altre relazioni si possono stabilire partendo dalla condizione che l'espressione

$$\psi^1\psi^{1*} + \psi^2\psi^{2*}, \tag{56,6}$$

che determina la probabilità di presenza della particella in un punto dato dello spazio, sia uno scalare. La trasformazione che lascia invariata la somma dei quadrati dei moduli delle grandezze da trasformare è una trasformazione unitaria, cioé deve essere $\hat{U}^+ = \hat{U}^{-1}$ (vedi § 12). Secondo la condizione (56,5) la matrice inversa è

$$\hat{U}^{-1} = \begin{pmatrix} d & -b \\ -c & a \end{pmatrix}.$$

Uguagliandola alla matrice coniugata

$$U^+ = \begin{pmatrix} a^* & c^* \\ b^* & d^* \end{pmatrix},$$

troviamo le relazioni

$$a = d^*, \quad b = -c^*. \tag{56,7}$$

Conformemente alle relazioni (56,5) e (56,7) le quattro grandezze complesse a, b, c, d contengono in realtà solo tre parametri reali indipendenti, ciò che corrisponde ai tre angoli di rotazione del sistema di coordinate tridimensionale.

Confrontando le espressioni degli scalari (56,4) e (56,6), vediamo che le grandezze ψ^{1*}, ψ^{2*} si devono trasformare come ψ^2, $-\psi^1$; è facile verificare che, conformemente alle (56,5) e (56,7), questo è effettivamente vero[2]).

L'algebra degli spinori può essere scritta in una forma analoga all'algebra tensoriale. Questo si ottiene introducendo, accanto alle

---

[1]) Tale trasformazione di due grandezze si chiama *binaria*.

[2]) Questa proprietà è strettamente legata alla simmetria rispetto al cambiamento di segno del tempo. A quest'ultimo (vedi § 18) corrisponde la sostituzione della funzione d'onda con la sua complessa coniugata. Ma nel cambiamento del segno del tempo cambia di segno anche la proiezione del momento angolare. Quindi le funzioni complesse coniugate delle componenti $\psi^1 \equiv \psi\,(1/2)$ e $\psi^2 \equiv \psi\,(-1/2)$ per le loro proprietà devono essere equivalenti alle componenti che corrispondono rispettivamente alle proiezioni dello spin— 1/2 e 1/2.

componenti *controvarianti* dello spinore ψ^1, ψ^2 (indici in alto), anche delle componenti *covarianti* (indici in basso), secondo la definizione

$$\psi_1 = \psi^2, \quad \psi_2 = -\psi^1. \tag{56,8}$$

La combinazione invariante di due spinori (56,4) si scrive allora in forma di prodotto scalare

$$\psi^\lambda \varphi_\lambda = \psi^1\varphi_1 + \psi^2\varphi_2 = \psi^1\varphi^2 - \psi^2\varphi^1; \tag{56,9}$$

qui e in seguito è sottintesa la somma rispetto agli indici ripetuti (muti) come è convenzione nell'algebra tensoriale. Notiamo la seguente regola di cui bisogna tener conto nell'algebra spinoriale. Abbiamo $\psi^\lambda\varphi_\lambda = \psi^1\varphi_1 + \psi^2\varphi_2 = -\psi_2\varphi^2 - \psi_1\varphi^1$, cioè

$$\psi^\lambda\varphi_\lambda = -\psi_\lambda\varphi^\lambda. \tag{56,10}$$

Da cui è evidente che il prodotto scalare di ogni spinore per se stesso è uguale a zero:

$$\psi^\lambda\psi_\lambda = 0. \tag{56,11}$$

Conformemente a quanto detto sopra, le grandezze ψ_1, ψ_2 si trasformano come ψ^{1*}, ψ^{2*}, ossia

$$\psi'_\lambda = (\hat{U}^*\psi)_\lambda. \tag{56,12}$$

Il prodotto $\hat{U}^*\psi$ si può scrivere anche nella forma $\psi\tilde{\hat{U}}^*$ con la matrice trasposta $\tilde{\hat{U}}^*$. Dalla proprietà di unitarietà della matrice $\hat{U}$, abbiamo $\tilde{\hat{U}}^* = \hat{U}^{-1}$, cosicché $\psi'_\lambda = (\psi\hat{U}^{-1})_\lambda$ oppure[1])

$$\psi_\lambda = (\psi'\hat{U})_\lambda. \tag{56,13}$$

Analogamente al passaggio dai vettori ai tensori nell'algebra tensoriale ordinaria si può introdurre il concetto di *spinore di rango superiore*. Cosí, si chiama spinore di rango due una grandezza a quattro componenti $\psi^{\lambda\mu}$ che si trasformano come i prodotti $\psi^\lambda\psi^\mu$ delle componenti di due spinori (di rango uno). Accanto alle componenti controvarianti $\psi^{\lambda\mu}$ si possono considerare componenti covarianti $\psi_{\lambda\mu}$ e componenti miste ψ^μ_λ, che si trasformano come $\psi_\lambda\varphi_\mu$ e $\psi_\lambda\varphi^\mu$, rispettivamente. In modo analogo si determinano gli spinori di rango qualsiasi.

Il passaggio dalle componenti controvarianti a quelle covarianti degli spinori e viceversa si può rappresentare nella forma

$$\psi_\lambda = g_{\lambda\mu}\psi^\mu, \quad \psi^\lambda = g^{\mu\lambda}\psi_\mu, \tag{56,14}$$

---

[1]) La scrittura della forma $\psi\hat{U}$ (ψ sta a sinistra di $\hat{U}$) significa la moltiplicazione delle componenti disposte su una riga (ψ_1, ψ_2) per le colonne della matrice $\hat{U}$.

dove

$$(g_{\lambda\mu}) = (g^{\lambda\mu}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \tag{56,15}$$

è lo *spinore metrico* nello spazio vettoriale a due dimensioni. Cosí, abbiamo per esempio

$$\psi_\lambda^\mu = g_{\lambda\nu}\psi^{\nu\mu}, \quad \psi_{\lambda\mu} = g_{\lambda\nu}g_{\mu\rho}\psi^{\nu\rho},$$

in modo che $\psi_{12} = -\psi_1^1 = -\psi^{21}$, $\psi_{11} = \psi_1^2 = \psi^{22}$, ecc.

Le grandezze stesse $g_{\lambda\mu}$ formano uno spinore unità antisimmetrico di rango due. È facile convincersi che nelle trasformazioni delle coordinate i valori delle sue componenti restano inalterati e che

$$g_{\lambda\nu}g^{\mu\nu} = \delta_\lambda^\mu, \tag{56,16}$$

dove $\delta_1^1 = \delta_2^2 = 1$, $\delta_2^1 = \delta_1^2 = 0$.

Cosí come nell'algebra tensoriale ordinaria, anche nell'algebra spinoriale vi sono due operazioni fondamentali: la moltiplicazione e la contrazione (o riduzione) rispetto a una coppia di indici. La moltiplicazione di due spinori dà uno spinore di rango piú elevato; cosí, dallo spinore $\psi_{\lambda\mu}$ di rango due e dallo spinore $\psi^{\nu\rho\sigma}$ di rango tre si può formare uno spinore $\psi_{\lambda\mu}\psi^{\nu\rho\sigma}$ di rango cinque. La contrazione rispetto a una coppia di indici (cioè la somma delle componenti rispetto agli stessi valori di un indice covariante e di uno controvariante) diminuisce il rango dello spinore di due unità. Cosí, la contrazione dello spinore $\psi_{\lambda\mu}{}^{\nu\rho\sigma}$ rispetto agli indici μ e ν dà lo spinore $\psi_{\lambda\mu}{}^{\mu\rho\sigma}$ di rango tre; la contrazione dello spinore $\psi_\lambda{}^\mu$ dà lo scalare $\psi_\lambda{}^\lambda$. Vale qui una regola analoga a quella data dalla formula (56,10): se si cambia la posizione (superiore o inferiore) degli indici rispetto ai quali si fa la contrazione, cambia il segno della grandezza (cioè $\psi_\lambda{}^\lambda = -\psi^\lambda{}_\lambda$). Ne segue, in particolare, che se lo spinore è simmetrico rispetto a due indici, la contrazione rispetto a questi indici dà zero. Cosí, per uno spinore simmetrico di rango due $\psi_{\lambda\mu}$ abbiamo $\psi_\lambda{}^\lambda = 0$.

Diremo *spinore simmetrico* di rango n uno spinore simmetrico rispetto a tutti i suoi indici. Da uno spinore antisimmetrico si può formare uno spinore simmetrico mediante la simmetrizzazione: sommando le componenti che si ottengono con tutte le permutazioni possibili degli indici. Per quanto abbiamo detto sopra, dalle componenti di uno spinore simmetrico è impossibile formare (per contrazione) uno spinore di rango inferiore.

Quanto agli spinori antisimmetrici (rispetto a tutti i loro indici), tali possono essere soltanto gli spinori di rango due. Infatti, poiché ogni indice può prendere in tutto due valori, con tre o piú indici almeno due avranno valori uguali e, di conseguenza, le componenti dello spinore si annullano identicamente. Ogni spinore antisimme-

trico di rango due si riduce a uno scalare moltiplicato per lo spinore unità $g_{\lambda\mu}$. Segnaliamo qui la seguente relazione che deriva da quanto abbiamo detto:

$$g_{\lambda\mu}\psi_\nu + g_{\mu\nu}\psi_\lambda + g_{\nu\lambda}\psi_\mu = 0, \tag{56,17}$$

dove ψ_λ è uno spinore arbitrario; questa regola è semplicemente una conseguenza del fatto che l'espressione a primo membro dell'uguaglianza rappresenta (come è facile verificare) uno spinore antisimmetrico di rango tre.

Lo spinore formato come il prodotto di uno spinore $\psi_{\lambda\mu}$ con se stesso, contratto rispetto a una coppia di indici è antisimmetrico rispetto all'altra coppia; in effetti

$$\psi_{\lambda\nu}\psi_\mu^\nu = -\psi_\lambda^\nu\psi_{\mu\nu}.$$

Quindi, per quanto detto sopra, questo spinore deve ridursi allo spinore $g_{\lambda\mu}$ moltiplicato per uno scalare. Determinando quest'ultimo in modo tale che la contrazione rispetto alla seconda coppia di indici dia il risultato giusto, otteniamo

$$\psi_{\lambda\nu}\psi_\mu^\nu = -\frac{1}{2}\psi_{\rho\sigma}\psi^{\rho\sigma}g_{\lambda\mu}. \tag{56,18}$$

Le componenti dello spinore $\psi^*_{\lambda\mu}\ldots$, complesso coniugato di $\psi_{\lambda\mu}\ldots$, si trasformano come le componenti di uno spinore controvariante $\psi^{\lambda\mu}\ldots$, e viceversa. La somma dei quadrati dei moduli delle componenti di qualsiasi spinore è quindi invariante.

§ 57. *Funzioni d'onda delle particelle con spin arbitrario*

Dopo aver sviluppata l'algebra formale degli spinori di rango qualsiasi, possiamo passare al nostro problema diretto: studiare le proprietà delle funzioni d'onda delle particelle con spin arbitrario.

È conveniente affrontare questo problema considerando un insieme di n particelle con spin 1/2. Il valore massimo possibile della componente z dello spin totale di un sistema è uguale a $n/2$, che si ottiene quando per ogni particella $s_z = 1/2$ (tutti gli spin sono orientati nella stessa direzione, cioè lungo l'asse z). Si può allora affermare che anche lo spin totale del sistema S è uguale a $n/2$.

Tutte le componenti della funzione d'onda $\psi(\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_n)$ del sistema di particelle sono allora uguali a zero, ad eccezione di una sola: $\psi(1/2, 1/2, \ldots, 1/2)$. Se si scrive la funzione d'onda in forma di prodotto di n spinori $\psi^\lambda\varphi^\mu\ldots$, ciascuno dei quali si riferisce a una delle particelle, in ciascuno di essi sarà differente da zero la sola componente con $\lambda, \mu, \ldots = 1$. Quindi sarà diverso da zero

soltanto il prodotto $\psi^1\varphi^1$ . . . Ma l'insieme di tutti questi prodotti rappresenta uno spinore di rango n simmetrico rispetto a tutti i suoi indici. Se eseguiamo una trasformazione del sistema di coordinate (cosicché gli spin non risultano piú orientati lungo l'asse z), otteniamo uno spinore di rango n del tipo generale, ma sempre simmetrico.

Le proprietà spinoriali delle funzioni d'onda, essendo sostanzialmente le loro proprietà rispetto alle rotazioni del sistema di coordinate, sono identiche per una particella con spin s e per un sistema di $n = 2s$ particelle tutte di spin 1/2 orientati in modo tale da rendere lo spin totale del sistema uguale a s. Concludiamo quindi che la funzione d'onda di una particella con spin s rappresenta uno spinore simmetrico di rango $n = 2s$.

È facile vedere che il numero delle componenti indipendenti di uno spinore simmetrico di rango $2s$ è uguale, come doveva essere, a $2s + 1$. Infatti, diverse saranno soltanto le componenti fra i cui indici ci sono $2s$ volte l'indice 1 e zero volte l'indice due, $2s - 1$ volte l'indice 1 e una volta l'indice due e via di seguito sino a zero volte l'indice 1 e $2s$ volte l'indice 2.

Dal punto di vista matematico, gli spinori simmetrici forniscono una classificazione dei tipi possibili di trasformazione delle grandezze per rotazioni del sistema di coordinate. Se ci sono $2s + 1$ grandezze diverse che si trasformano linearmente fra di loro (mentre il numero di queste grandezze non può essere diminuito con nessuna scelta di combinazioni lineari), si può affermare che la loro legge di trasformazione è equivalente alla legge di trasformazione delle componenti di uno spinore simmetrico di rango $2s$. Ogni insieme di un numero qualsiasi di funzioni, che per rotazioni del sistema di coordinate si trasformano linearmente fra di loro, può essere ridotto (con una trasformazione lineare appropriata) a uno o a piú spinori simmetrici[1]).

Cosí, lo spinore arbitrario $\psi_{\lambda\mu\nu}$ . . . di rango n può essere ridotto a spinori simmetrici di rango n, $n - 2$, $n - 4$, . . . Una tale riduzione può essere eseguita di fatto nel modo seguente. Simmetrizzando lo spinore $\psi_{\lambda\mu\nu}$ . . . rispetto a tutti gli indici, formiamo uno spinore simmetrico dello stesso rango n. Inoltre, contraendo lo spinore di partenza $\psi_{\lambda\mu\nu}$ . . . rispetto alle diverse coppie di indici, otteniamo spinori di rango $(n - 2)$ del tipo $\psi^{\lambda}_{\lambda\nu}$ . . ., che poi per simmetrizzazione, diventano spinori simmetrici di rango $(n - 2)$. Simmetrizzando gli spinori, ottenuti dopo la contrazione di $\psi_{\lambda\mu}$ . . ., rispetto a due coppie di indici, otteniamo spinori simmetrici di rango $(n - 4)$, ecc.

Resta da stabilire ancora il legame tra le componenti di uno spinore simmetrico di rango $2s$ e le $2s + 1$ funzioni $\psi(\sigma)$ (dove $\sigma = s$,

---

[1]) In altre parole, gli spinori simmetrici realizzano rappresentazioni irriducibili del gruppo delle rotazioni (vedi § 98).

$s-1, \ldots, -s$). La componente

$$\psi_{\underbrace{11\ldots1}_{s+\sigma}\overbrace{22\ldots2}^{s-\sigma}},$$

dove l'indice 1 si ripete $(s+\sigma)$ volte e l'indice 2 si ripete $(s-\sigma)$ volte, corrisponde alla proiezione dello spin, uguale a σ, sull'asse z. Infatti, se consideriamo di nuovo un sistema di $n = 2s$ particelle con spin 1/2, in luogo di una sola particella con spin s, alla componente scritta sopra corrisponderà il prodotto

$$\overbrace{\psi^1\varphi^1\ldots}^{s+\sigma}\overbrace{\chi^2\rho^2\ldots}^{s-\sigma};$$

un tale prodotto corrisponde allo stato in cui $(s+\sigma)$ particelle hanno la proiezione dello spin uguale a $+1/2$, e $(s-\sigma)$ particelle hanno la proiezione dello spin uguale a $-1/2$, cosicché la proiezione totale è uguale a $^1/_2\,(s+\sigma) - {}^1/_2\,(s-\sigma) = \sigma$. Infine, il coefficiente di proporzionalità tra la componente scritta dello spinore e $\psi(\sigma)$ lo scegliamo in modo tale che sia soddisfatta l'uguaglianza

$$\sum_{\sigma=-s}^{+s} |\psi(\sigma)|^2 = \sum_{\lambda,\mu,\ldots=1}^{2} |\psi^{\lambda\mu\cdots}|^2 \tag{57,1}$$

(questa somma è, come doveva essere, uno scalare, poiché essa determina la probabilità della particella di trovarsi in un dato punto dello spazio). Nella somma a secondo membro dell'uguaglianza le componenti con $(s+\sigma)$ indici 1 si ripetono

$$\frac{(2s)!}{(s+\sigma)!\,(s-\sigma)!}$$

volte. È chiaro quindi che la corrispondenza fra le funzioni $\psi(\sigma)$ e le componenti dello spinore è data dalla formula

$$\psi(\sigma) = \sqrt{\frac{(2s)!}{(s+\sigma)!\,(s-\sigma)!}}\,\psi_{\underbrace{11\ldots1}_{s+\sigma}\overbrace{22\ldots2}^{s-\sigma}}. \tag{57,2}$$

La relazione (57,2) assicura l'osservanza non solo della condizione (57,1), ma anche, come è facile convincersene, della condizione più generale

$$\psi^{\lambda\mu\cdots}\varphi_{\lambda\mu\ldots} = \sum_{\sigma}(-1)^{s-\sigma}\psi(\sigma)\,\varphi(-\sigma), \tag{57,3}$$

dove $\psi^{\lambda\mu\cdots}$ e $\varphi_{\lambda\mu\ldots}$ sono due spinori simmetrici distinti dello stesso rango e $\psi(\sigma)$, $\varphi(\sigma)$ sono funzioni corrispondenti a questi spinori secondo la formula (57,2) (il fattore $(-1)^{s-\sigma}$ è legato al fatto che,

nell'elevare tutti gli indici delle componenti dello spinore, il segno cambia tante volte quante volte compare l'indice 2).

Le formule (55,5) determinano il risultato dell'azione dell'operatore di spin sulle funzioni d'onda $\psi(\sigma)$. Non presenta difficoltà alcuna di stabilire in che modo questi operatori agiscono sulla funzione d'onda scritta nella forma di uno spinore di rango $2s$. Nel caso dello spin 1/2 le funzioni $\psi(+1/2)$, $\psi(-1/2)$ coincidono con le componenti ψ^1, ψ^2 dello spinore. Conformemente alle (55,6) e (55,7), il risultato dell'azione degli operatori di spin su queste funzioni sarà

$$\begin{aligned} &(\hat{s}_x\psi)^1 = \frac{1}{2}\psi^2, \quad (\hat{s}_y\psi)^1 = -\frac{i}{2}\psi^2, \quad (\hat{s}_z\psi)^1 = \frac{1}{2}\psi^1, \\ &(\hat{s}_x\psi)^2 = \frac{1}{2}\psi^1, \quad (\hat{s}_y\psi)^2 = \frac{i}{2}\psi^1, \quad (\hat{s}_z\psi)^2 = \frac{1}{2}\psi^2. \end{aligned} \tag{57,4}$$

Per passare al caso generale di uno spin arbitrario, consideriamo ancora un sistema di $2s$ particelle con spin 1/2 e scriviamone la funzione d'onda in forma di prodotto di $2s$ spinori. L'operatore dello spin del sistema di particelle rappresenta la somma degli operatori degli spin di ciascuna particella, che agiscono soltanto sul corrispondente spinore, e il risultato della loro azione è dato dalle formule (57,4). Passando poi a spinori simmetrici arbitrari, cioè alle funzioni d'onda della particella con spin s, otteniamo le formule seguenti:

$$\begin{aligned} &(\hat{s}_x\psi)^{\overbrace{11\ldots}^{s+\sigma}\overbrace{22\ldots}^{s-\sigma}} = \frac{s+\sigma}{2}\psi^{\overbrace{11\ldots}^{s+\sigma-1}\overbrace{22\ldots}^{s-\sigma+1}} + \frac{s-\sigma}{2}\psi^{\overbrace{11\ldots}^{s+\sigma+1}\overbrace{22\ldots}^{s-\sigma-1}}, \\ &(\hat{s}_y\psi)^{\overbrace{11\ldots}^{s+\sigma}\overbrace{22\ldots}^{s-\sigma}} = -i\frac{s+\sigma}{2}\psi^{\overbrace{11\ldots}^{s+\sigma-1}\overbrace{22\ldots}^{s-\sigma+1}} + \\ &\qquad\qquad + i\frac{s-\sigma}{2}\psi^{\overbrace{11\ldots}^{s+\sigma+1}\overbrace{22\ldots}^{s-\sigma-1}}, \\ &(s_z\psi)^{\overbrace{11\ldots}^{s+\sigma}\overbrace{22\ldots}^{s-\sigma}} = \sigma\psi^{\overbrace{11\ldots}^{s+\sigma}\overbrace{22\ldots}^{s-\sigma}}. \end{aligned} \tag{57,5}$$

Abbiamo parlato finora degli spinori come delle funzioni d'onda del momento angolare intrinseco delle particelle elementari. Ma da un punto di vista formale non c'è nessuna differenza fra lo spin di una singola particella e il momento angolare totale di qualsiasi sistema, considerato come un tutto, a prescindere dalla sua struttura interna. È evidente quindi che le proprietà di trasformazioni degli spinori si riferiscono in misura uguale anche al comportamento, rispetto alle rotazioni spaziali delle funzioni d'onda ψ_{jm}, di ogni particella (o di un sistema di particelle) con il momento angolare totale j, indipendentemente dalla sua natura (orbitale o spinoriale).

Pertanto deve esistere una certa corrispondenza fra le leggi di trasformazione delle autofunzioni ψ_{jm} nelle rotazioni del sistema di coordinate e le leggi di trasformazione delle componenti dello spinore simmetrico di rango $2j$.

Nello stabilire questa corrispondenza occorre, però, distinguere nettamente due aspetti della dipendenza delle funzioni d'onda dalla proiezione del momento angolare m (per un valore dato j). Può trattarsi della funzione d'onda come di un'ampiezza di probabilità per i diversi valori di m; può anche trattarsi di un'autofunzione per un dato valore di m.

Abbiamo avuto già a che fare con questi due aspetti all'inizio del § 55 quando è stata considerata l'autofunzione $\delta_{\sigma\sigma_0}$ dell'operatore $\hat{s}_z$, corrispondente al valore $s_z = \sigma_0$. La distinzione matematica tra di essi è particolarmente chiara dall'esempio di una particella con spin $s = 1/2$. In questo caso la funzione di spin è, rispetto alla variabile σ, spinore controvariante di rango uno, cioè deve essere scritta, conformemente alle notazioni spinoriali, come $\delta^{\sigma}_{\sigma_0}$. Rispetto a σ_0 essa è quindi spinore covariante.

Questa circostanza ha, evidentemente, un carattere generale: le autofunzioni ψ_{jm} si possono mettere in corrispondenza alle componenti di uno spinore covariante simmetrico di rango $2j$ secondo formule analoghe alle (57,2)[1]:

$$\psi_{jm} = \sqrt{\frac{(2j)!}{(j+m)!\,(j-m)!}}\,\psi_{\underbrace{11\ldots}_{j+m}\,\underbrace{22\ldots}_{j-m}}. \tag{57,6}$$

Le autofunzioni del momento angolare j intero sono le funzioni sferiche Y_{jm}. È particolarmente importante il caso in cui $j = 1$. Ci sono tre funzioni sferiche Y_{1m}:

$$Y_{10} = i\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta = i\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,n_z,$$

$$Y_{1,\pm 1} = \mp i\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\,\mathrm{sen}\,\theta\cdot e^{\pm i\varphi} = \mp i\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\,(n_x \pm i n_y)$$

---

[1]) A questo risultato si può arrivare anche in un modo alquanto diverso. Se sviluppiamo la funzione d'onda ψ di una particella in stato con un momento angolare j secondo le autofunzioni ψ_{jm}: $\psi = \sum_m a_m \psi_{jm}$, i coefficienti a_m rappresentano allora le ampiezze di probabilità per i diversi valori di m. In questo senso essi corrispondono alle « componenti » $\psi(m)$ della funzione d'onda di spin, ciò che determina la loro legge di trasformazione. D'altra parte, il valore di ψ in un dato punto dello spazio non può dipendere dalla scelta del sistema di coordinate, cioè la somma $\sum a_m \psi_{jm}$ deve essere scalare. Confrontando con lo scalare (57,3), vediamo che a_m devono trasformarsi come $(-1)^{j-m}\psi_{j,-m}$.

(**n** è il vettore unitario orientato nel verso del raggio vettore). Si vede che per le loro proprietà di trasformazione queste tre funzioni sono equivalenti alle componenti di un certo vettore **a** secondo le formule di corrispondenza, che scriviamo nella forma

$$\psi_{10} = ia_z, \quad \psi_{11} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(a_x + ia_y), \quad \psi_{1,-1} = \frac{i}{\sqrt{2}}(a_x - ia_y). \tag{57,7}$$

Il confronto di queste espressioni con la formula (57,6) mostra che le componenti di un certo vettore si possono mettere in corrispondenza alle componenti di uno spinore simmetrico di rango due secondo le formule

$$\psi_{12} = \frac{i}{\sqrt{2}} a_z, \quad \psi_{11} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(a_x + ia_y), \quad \psi_{22} = \frac{i}{\sqrt{2}}(a_x - ia_y), \tag{57,8}$$

$$\psi^{12} = -\frac{i}{\sqrt{2}} a_z, \quad \psi^{11} = \frac{i}{\sqrt{2}}(a_x - ia_y), \quad \psi^{22} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(a_x + ia_y). \tag{57,9}$$

Inversamente:

$$a_z = i\sqrt{2}\,\psi^{12}, \quad a_x = \frac{i}{\sqrt{2}}(\psi^{22} - \psi^{11}), \quad a_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(\psi^{11} + \psi^{22}). \tag{57,10}$$

È facile verificare che per tale definizione vale l'uguaglianza

$$\psi_{\lambda\mu}\varphi^{\lambda\mu} = \mathbf{ab}, \tag{57,11}$$

dove **a** e **b** sono vettori corrispondenti agli spinori simmetrici $\psi^{\lambda\mu}$ e $\varphi^{\lambda\mu}$. Non è difficile convincersi della corrispondenza fra lo spinore e il vettore[1])

$$\psi^{\lambda}_{\nu}\varphi^{\mu\nu} + \psi^{\mu}_{\nu}\varphi^{\lambda\nu} \quad \text{e} \quad \sqrt{2}\,[\mathbf{ab}]. \tag{57,12}$$

Le formule (57,10) si possono scrivere in modo piú conciso mediante le matrici di Pauli

$$\mathbf{a} = \frac{i}{\sqrt{2}}\sigma^{\lambda}_{\mu}\psi^{\mu}_{\lambda}, \quad \psi^{\mu}_{\lambda} = -\frac{i}{\sqrt{2}}\mathbf{a}\sigma^{\mu}_{\lambda} \tag{57,13}$$

(gli indici di matrice di $\hat{\sigma}$ sono scritti in alto ed in basso in accordo con la disposizione degli indici spinoriali di ψ^{μ}_{λ}). È facile capire come si ottiene questa formula se si considera il caso particolare in cui lo spinore di rango due ψ^{μ}_{λ} si riduce al prodotto di uno spinore

[1]) Le componenti miste di uno spinore simmetrico si possono scrivere nella forma ψ^{λ}_{μ}, senza distinguere ψ^{λ}_{μ} da ψ^{λ}_{μ}.

di rango uno ψ^μ con la sua complessa coniugata $\psi^{\lambda *}$; allora la grandezza

$$\frac{1}{2}\psi^{\lambda *}\sigma^\lambda_\mu\psi^\mu$$

rappresenta il valore medio dello spin (per una particella con la funzione d'onda ψ^μ), cosicché è evidente il suo carattere vettoriale.

La regola di corrispondenza (57,8) o (57,9) è un caso particolare di una regola piú generale: a ogni spinore simmetrico di rango pari $2j$ (dove j è un intero) si può mettere in corrispondenza un tensore simmetrico di rango (j) che dà zero nella contrazione rispetto a qualsiasi coppia di indici (chiameremo un tale tensore *irriducibile*). Ciò segue già dal fatto che tali spinori e tensori hanno lo stesso numero di componenti indipendenti (uguale a $2j + 1$), cosa della quale ci si può convincere con un semplice calcolo[1]). La corrispondenza fra le componenti dello spinore e del tensore si può trovare mediante le formule (57,8) — (57,10) considerando lo spinore di un dato rango come prodotto di piú spinori di rango due e il tensore come prodotto di vettori.

PROBLEMI

1. Riscrivere la definizione (57,4) dell'operatore dello spin 1/2 mediante le componenti spinoriali del vettore $\hat{\mathbf{s}}$.

Soluzione. Tenendo conto delle formule (57,9) che stabiliscono la relazione fra il vettore $\hat{\mathbf{s}}$ e lo spinore $\hat{s}^{\lambda\mu}$, la definizione (57,4) si scrive nella forma

$$\hat{s}^{\lambda\mu}\psi^\nu = \frac{i}{2\sqrt{2}}(\psi^\lambda g^{\mu\nu} + \psi^\mu g^{\lambda\nu}).$$

2. Scrivere le formule che determinano l'azione dell'operatore dello spin sulla funzione d'onda vettoriale di una particella con spin 1.

Soluzione. Il legame delle componenti della funzione vettoriale ψ con le componenti dello spinore $\psi^{\lambda\mu}$ è dato dalle formule (57,9), mentre l'ultima delle (57,5) dà

$$\hat{s}_z\psi_+ = -\psi_+, \quad \hat{s}_z\psi_- = \psi_-, \quad \hat{s}_z\psi_z = 0,$$

(dove $\psi_\pm = \psi_x \pm i\psi_y$), ossia

$$\hat{s}_z\psi_x = -i\psi_y, \quad \hat{s}_z\psi_y = i\psi_x, \quad \hat{s}_z\psi_z = 0.$$

Da queste formule si ricavano le altre relazioni permutando gli indici x, y, z. Queste si possono scrivere nella forma completa

$$\hat{s}_i\psi_k = -ie_{ikl}\psi_l.$$

---

[1]) In altre parole, le $2j + 1$ (j intero) componenti di un tensore irriducibile di rango j, l'insieme di $2j + 1$ funzioni sferiche Y_{jm}, e le $2j + 1$ componenti di uno spinore simmetrico di rango $2j$, realizzano la stessa rappresentazione irriducibile del gruppo delle rotazioni.

Il vettore complesso $\boldsymbol{\psi}$ si può scrivere nella forma $\boldsymbol{\psi} = e^{i\alpha}(\mathbf{u} + i\mathbf{v})$, dove $\mathbf{u}$ e $\mathbf{v}$ sono vettori reali, che con una scelta opportuna della fase comune α possono essere determinati come mutuamente perpendicolari. I due vettori $\mathbf{u}$ e $\mathbf{v}$ determinano un piano che gode della seguente proprietà: la proiezione dello spin sulla normale a questo piano può assumere soltanto i valori ± 1.

§ 58. *Operatore di rotazione finita*

Ritorniamo al problema della trasformazione degli spinori e mostriamo in che modo i coefficienti di questa trasformazione si possono di fatto esprimere mediante gli angoli di rotazione degli assi coordinati.

Per definizione di operatore del momento angolare (nel dato caso dello spin), l'espressione $1 + i\delta\varphi \cdot \mathbf{n}\hat{\mathbf{s}}$ è l'operatore di rotazione di angolo $\delta\varphi$ intorno alla direzione del vettore unitario $\mathbf{n}$; applicando questo operatore alla funzione d'onda di una particella con spin 1/2, cioè a uno spinore di rango uno, bisogna porre in esso $\hat{\mathbf{s}} = \hat{\boldsymbol{\sigma}}/2$. Quanto all'operatore di rotazione di un angolo finito φ intorno alla stessa direzione, esso sarà dato rispettivamente dalla formula

$$\hat{U}_{\mathbf{n}} = \exp(i\varphi\mathbf{n}\hat{\boldsymbol{\sigma}}/2) \tag{58,1}$$

(cfr. (15,13)). Come ogni funzione delle matrici di Pauli (vedi problema 1, § 55), questa espressione si riduce ad un'espressione lineare rispetto a queste matrici

$$\hat{U}_{\mathbf{n}} = \cos\frac{\varphi}{2} + i\mathbf{n}\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \operatorname{sen}\frac{\varphi}{2}. \tag{58,2}$$

Cosí, per una rotazione intorno all'asse z troviamo

$$\hat{U}_z(\varphi) = \cos\frac{\varphi}{2} + i\hat{\sigma}_z \operatorname{sen}\frac{\varphi}{2} = \begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix}. \tag{58,3}$$

Ciò significa che le componenti dello spinore in una tale rotazione si trasformano secondo la legge

$$\psi^{1'} = \psi^1 e^{i\varphi/2}, \quad \psi^{2'} = \psi^2 e^{-i\varphi/2}.$$

In particolare, nella rotazione di angolo 2π le componenti dello spinore cambiano di segno; quindi avranno la stessa proprietà anche gli spinori di rango dispari qualsiasi (cfr. fine del § 55).

In modo analogo troviamo le matrici di trasformazione: per una rotazione di angolo φ intorno all'asse x oppure all'asse y si ha:

$$\hat{U}_x(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos\frac{\varphi}{2} & i\operatorname{sen}\frac{\varphi}{2} \\ i\operatorname{sen}\frac{\varphi}{2} & \cos\frac{\varphi}{2} \end{pmatrix}, \quad \hat{U}_y(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos\frac{\varphi}{2} & \operatorname{sen}\frac{\varphi}{2} \\ -\operatorname{sen}\frac{\varphi}{2} & \cos\frac{\varphi}{2} \end{pmatrix}. \tag{58,4}$$

Notiamo il caso particolare della rotazione di angolo π intorno all'asse y per cui $\psi^{1'} = \psi^2$, $\psi^{2'} = -\psi^1$, cioè

$$\psi^{1'} = \psi_1, \quad \psi^{2'} = \psi_2. \tag{58,5}$$

Ora è facile scrivere la matrice di trasformazione per una rotazione arbitraria degli assi coordinati a seconda degli angoli di Eulero che determinano questa rotazione.

La rotazione degli assi determinata dagli angoli di Eulero α, β, γ viene eseguita in tre stadi: 1) una rotazione di angolo α $(0 \leqslant \alpha \leqslant 2\pi)$

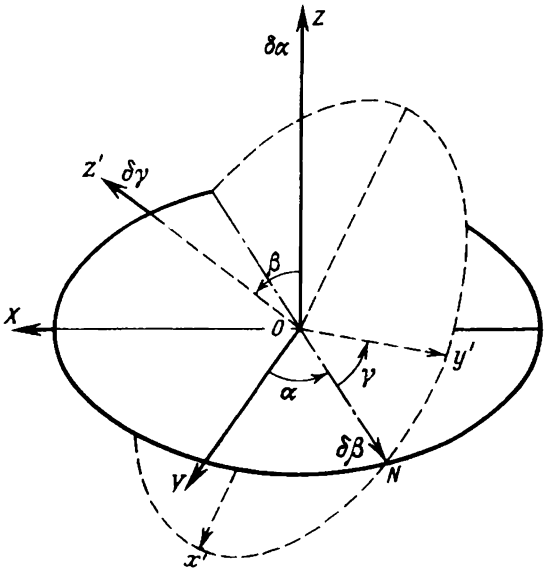


Fig. 20

intorno all'asse z, 2) una rotazione di angolo β $(0 \leqslant \beta \leqslant \pi)$ intorno alla nuova posizione dell'asse y (ON nella fig. 20 è la cosiddetta *linea dei nodi*), 3) una rotazione di angolo γ $(0 \leqslant \gamma \leqslant 2\pi)$ intorno alla posizione definitiva (z') dell'asse z[1]).

---

[1]) I sistemi xyz e $x'y'z'$ sono come sempre destrorsi, e la direzione positiva secondo cui vengono misurati gli angoli corrisponde alla direzione della vite che viene avvitata nel senso positivo dell'asse di rotazione.

La definizione degli angoli di Eulero data qui (accettata nelle applicazioni quantistiche) si differenzia dalla definizione data nel vol. I, *Meccanica*, § 35 per il fatto che la seconda rotazione viene eseguita intorno all'asse y, anzicché all'asse x. Gli angoli α, β, γ sono legati agli angoli φ, θ, ψ nel vol. I (non confondere con gli angoli sferici φ, θ!), dalle relazioni

$$\varphi = \alpha + \frac{\pi}{2}, \quad \theta = \beta, \quad \psi = \gamma - \frac{\pi}{2}.$$

È evidente che gli angoli α, β, coincidono con gli angoli sferici φ, θ del nuovo asse z' rispetto agli assi xyz: $\alpha = \varphi$, $\beta = \theta$.

Corrispondentemente, la matrice della trasformazione totale è uguale al prodotto delle tre matrici (58,3)-(58,4):

$$\hat{U}(\alpha, \beta, \gamma) = \hat{U}_z(\gamma)\,\hat{U}_y(\beta)\,\hat{U}_z(\alpha).$$

Moltiplicando direttamente le matrici troviamo infine

$$\hat{U}(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{pmatrix} \cos\frac{\beta}{2}\cdot e^{i(\alpha+\gamma)/2} & \operatorname{sen}\frac{\beta}{2}\cdot e^{-i(\alpha-\gamma)/2} \\ -\operatorname{sen}\frac{\beta}{2}\cdot e^{i(\alpha-\gamma)/2} & \cos\frac{\beta}{2}\cdot e^{-i(\alpha+\gamma)/2} \end{pmatrix}. \qquad (58,6)$$

Gli spinori di rango superiore si trasformano, per definizione, come prodotti di componenti di uno spinore di rango uno. Tuttavia, nelle applicazioni fisiche presentano interesse non tanto le leggi di trasformazione degli spinori stessi quanto delle corrispondenti funzioni d'onda ψ_{jm}.

Supponiamo che le funzioni ψ_{jm} ($m = j, j-1, \ldots, -j$) descrivano in un sistema di coordinate xyz gli stati con valori determinati del momento angolare j e le funzioni $\psi_{jm'}$ gli stessi stati rispetto agli assi $x'y'z'$; nel primo caso m è il valore di j_z, nel secondo caso $m' = j_{z'}$. Queste funzioni sono mutuamente legate da relazioni lineari, che scriviamo nella forma

$$\psi_{jm} = \sum_{m'} D^{(j)}_{m'm}(\alpha, \beta, \gamma)\,\psi_{jm'}. \qquad (58,7)$$

I coefficienti $D^{(j)}_{m'm}$ formano (rispetto agli indici $m'm$) una matrice di rango $2j+1$, ossia *la matrice di rotazione finita* $\hat{D}^{(j)}$; i suoi elementi sono funzioni degli angoli di rotazione α, β, γ del sistema $x'y'z'$ rispetto al sistema xyz.

La costruzione della matrice di rotazione finita può essere eseguita mediante la rappresentazione spinoriale delle funzioni ψ_{jm}.

Per $j = 1/2$ le due funzioni $\psi_{1/2m}$ ($m = \pm 1/2$) costituiscono uno spinore covariante di rango uno. Secondo la (56,13) la sua trasformazione (dal sistema $x'y'z'$ al sistema xyz) viene eseguita mediante la matrice $\hat{U}$ (58,6), cosicché $\hat{D}^{(1/2)} = \hat{U}$[1]. Scriviamone gli elementi nella forma

$$D^{(1/2)}_{m'm} = e^{im'\gamma} d^{(1/2)}_{m'm}(\beta)\, e^{im\alpha},$$

[1]) Richiamiamo l'attenzione sul fatto che gli indici di matrice nella (58,7) sono disposti precisamente nell'ordine che corrisponde alla moltiplicazione delle colonne della matrice $\hat{D}^{(j)}$ per le funzioni ψ_{jm} disposte in riga. In una forma simbolica l'uguaglianza (58,7) si dovrebbe scrivere secondo la (56,13) come $\psi_{jm} = (\psi_j \hat{D}^{(j)})_m$.

dove

$$d^{(1/2)}_{m'm} \quad \begin{array}{c|cc} m' \backslash m & 1/2 & -1/2 \\ \hline 1/2 & \cos\frac{\beta}{2} & \operatorname{sen}\frac{\beta}{2} \\ -1/2 & -\operatorname{sen}\frac{\beta}{2} & \cos\frac{\beta}{2} \end{array} \tag{58,8}$$

Per un valore arbitrario j le funzioni ψ_{jm} sono legate con le componenti dello spinore covariante simmetrico di rango $2j$ dalla formula (57,6). La matrice di trasformazione delle componenti dello spinore di rango $2j$ è il prodotto di $2j$ matrici $\hat{D}^{1/2}$, ciascuna delle quali agisce su uno degli indici spinoriali. Fatta la moltiplicazione e tornati alle funzioni ψ_{jm}, otteniamo la matrice di trasformazione di queste ultime nella forma

$$D^{(j)}_{m'm}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{im'\gamma} d^{(j)}_{m'm}(\beta)\, e^{im\alpha}, \tag{58,9}$$

dove le funzioni $d^{(j)}_{m'm}(\beta)$ sono date dalla formula[1])

$$d^{(j)}_{m'm}(\beta) = \left[\frac{(j+m')!\,(j-m')!}{(j+m)!\,(j-m)!}\right]^{1/2} \times$$
$$\times \left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{m'+m} \left(\operatorname{sen}\frac{\beta}{2}\right)^{m'-m} P^{(m'-m,\, m'+m)}_{j-m'}(\cos\beta), \tag{58,10}$$

dove

$$P^{(a,b)}_n(\cos\beta) = \frac{(-1)^n}{2^n n!}(1-\cos\beta)^{-a}(1+\cos\beta)^{-b} \times$$
$$\times \left(\frac{d}{d\cos\beta}\right)^n [(1-\cos\beta)^{a+n}(1+\cos\beta)^{b+n}] \tag{58,11}$$

sono i cosiddetti *polinomi di Jacobi* [2]). Osserviamo che

$$P^{(a,b)}_n(-\cos\beta) = (-1)^n P^{(b,a)}_n(\cos\beta). \tag{58,12}$$

Le funzioni $d^{(j)}_{m\,-m}$ godono di alcune proprietà di simmetria che sono già evidenti dalle espressioni (58,11) e (58,12), ma che si possono dedurre piú semplicemente dalla loro definizione come coefficienti della trasformazione di rotazione.

---

[1]) I calcoli qui riportati si possono trovare nel libro di A. R. Edmonds, *Angular momentum in quantum mechanics*, Princeton, 1957. La definizione delle funzioni $D^{(j)}_{m'm}$ secondo la (58,9) si distingue da quella usata nel libro di Edmonds per lo scambio di α e γ (ciò che è piú naturale nella presente esposizione).

[2]) Per il legame di questi polinomi con la serie ipergeometrica vedi § *e* (formula (*e*, 11)).

La matrice $\hat{D}^{(j)}$ come matrice di trasformazione di rotazione è unitaria. Poiché la trasformazione inversa alla rotazione (α, β, γ) è la rotazione $(-\gamma, -\beta, -\alpha)$, per la matrice reale $\hat{d}^{(j)}$, si ricavano le relazioni

$$P^{(j)}_{m'm}(-\beta) = d^{(j)}_{mm'}(\beta). \tag{58,13}$$

Valgono inoltre le uguaglianze

$$d^{(j)}_{m'm}(\beta) = d^{(j)}_{-m,\,-m'}(\beta), \tag{58,14}$$

$$\begin{gathered} d^{(j)}_{m'm}(\pi) = (-1)^{j+m}\delta_{m',\,-m}, \\ d^{(j)}_{m'm}(-\pi) = (-1)^{j-m}\delta_{m',\,-m}, \quad d^{(j)}_{m'm}(0) = \delta_{m'm}. \end{gathered} \tag{58,15}$$

Per $j = 1/2$ esse derivano chiaramente dalla (58,8), mentre la loro generalizzazione è evidente dal metodo di costruzione della matrice di trasformazione descritto sopra.

Eseguiamo la rotazione di angolo $\pi - \beta$ effettuando due rotazioni successive di angoli π e $-\beta$:

$$d^{(j)}_{m'm}(\pi - \beta) = \sum_{m''} d^{(j)}_{m'm''}(\pi)\, d^{(j)}_{m''m}(-\beta) = (-1)^{j-m'} d^{(j)}_{-m'm}(-\beta),$$

oppure, applicando la (58,13),

$$d^{(j)}_{m'm}(\pi - \beta) = (-1)^{j-m'} d_{m,\,-m'}(\beta). \tag{58,16}$$

Il risultato di due rotazioni intorno allo stesso asse non dipende dall'ordine della loro successione. Dobbiamo quindi ottenere lo stesso risultato, ruotando di $-\beta$ e di π nel senso opposto. Facendo queste rotazioni e confrontando il risultato con la (58,16), otteniamo la relazione

$$d^{(j)}_{m'm}(\beta) = (-1)^{m'-m} d^{(j)}_{-m',\,-m}(\beta). \tag{58,17}$$

Dalle (58,17), (58,14) e (58,13) segue che

$$d^{(j)}_{m'm}(\beta) = (-1)^{m'-m} d^{(j)}_{mm'}(\beta) = (-1)^{m'-m} d^{(j)}_{m'm}(-\beta). \tag{58,18}$$

In accordo con le (58,13) — (58,18) si possono dedurre varie proprietà di simmetria delle funzioni totali $D^{(j)}_{m'm}$. Notiamo, in particolare, l'espressione della funzione complessa coniugata

$$\begin{aligned} D^{(j)*}_{m'm}(\alpha, \beta, \gamma) &= D^{(j)}_{m'm}(-\alpha, \beta, -\gamma) = \\ &= (-1)^{m'-m} D^{(j)}_{-m',\,-m}(\alpha, \beta, \gamma). \end{aligned} \tag{58,19}$$

Dal punto di vista matematico le matrici $\hat{D}^{(j)}$ danno le rappresentazioni unitarie irriducibili del gruppo delle rotazioni di dimen-

sione $2j+1$ (vedi piú avanti § 98). Ne segue immediatamente la relazione di ortogonalità e di normalizzazione

$$\int D^{(j_1)*}_{m_1'm_1}(\alpha,\beta,\gamma)\, D^{(j_2)}_{m_2'm_2}(\alpha,\beta,\gamma)\,\frac{d\omega}{8\pi^2}=\frac{1}{2j_1+1}\,\delta_{j_1j_2}\delta_{m_1m_2}\delta_{m_1'm_2'}, \qquad (58,20)$$

dove $d\omega = \operatorname{sen}\beta\, d\alpha\, d\beta\, d\gamma$.

L'ortogonalità delle funzioni secondo gli indici m ed m' è assicurata dal fattore $\exp\{i\,(m\alpha+m'\gamma)\}$, mentre l'ortogonalità secondo l'indice j è legata con le funzioni $d^{(j)}_{m'm}$ per cui abbiamo

$$\int_0^\pi d^{(j_1)}_{m'm}(\beta)\, d^{(j_2)}_{m'm}(\beta)\,\frac{\operatorname{sen}\beta\, d\beta}{2}=\frac{1}{2j_1+1}\,\delta_{j_1j_2}. \qquad (58,21)$$

Scriviamo, infine, per comodità di consultazione, le espressioni delle funzioni $d^{(j)}_{m'm}$ per alcuni valori particolari dei parametri. Per $j=1$ abbiamo

$$d^{(1)}_{m'm}(\beta)=\begin{array}{c|ccc} m' \backslash m & 1 & 0 & -1 \\ \hline 1 & \frac{1}{2}(1+\cos\beta) & \frac{1}{\sqrt{2}}\operatorname{sen}\beta & \frac{1}{2}(1-\cos\beta) \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}}\operatorname{sen}\beta & \cos\beta & \frac{1}{\sqrt{2}}\operatorname{sen}\beta \\ -1 & \frac{1}{2}(1-\cos\beta) & -\frac{1}{\sqrt{2}}\operatorname{sen}\beta & \frac{1}{2}(1+\cos\beta) \end{array} \qquad (58,22)$$

Per valori interi di $j=l$ e $m'=0$ le formule (58,10) e (58,11) dànno

$$d^{(l)}_{0m}(\beta)=(-1)^m d^{(l)}_{m0}(\beta)=(-1)^m\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\,P_l^m(\cos\beta). \qquad (58,23)$$

L'origine di questa formula è evidente dalla definizione iniziale (58,7). Siano i valori delle funzioni $\psi_{jm'}$ nel secondo membro della (58,7) riferiti all'asse z' sul quale abbiamo (per $j=l$)

$$Y_{lm'}(\mathbf{n}_{z'})=i^l\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\,\delta_{m'0}. \qquad (58,24)$$

Quanto alla funzione ψ_{jm} nel primo membro, essa diventa allora la funzione sferica $Y_{lm}(\beta,\alpha)$ degli angoli sferici $\varphi\equiv\alpha$, $\theta\equiv\beta$ nella direzione dell'asse z'. Sostituendo la (58,24) nella (58,7), otteniamo

$$Y_{lm}(\beta,\alpha)=i^l\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\,D^{(l)}_{0m}(\alpha,\beta,\gamma), \qquad (58,25)$$

che è equivalente alla (58,23).

Diamo infine l'espressione della funzione per il massimo valore possibile di uno degli indici m, m':

$$d^{(j)}_{jm}(\beta) = (-1)^{j-m} d^{(j)}_{mj} = \left[\frac{(2j)!}{(j+m)!\,(j-m)!}\right]^{1/2} \left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{j+m} \left(\operatorname{sen}\frac{\beta}{2}\right)^{j-m}. \tag{58,26}$$

§ 59. *Polarizzazione parziale delle particelle*

Con una scelta appropriata della direzione dell'asse z si può sempre annullare una delle componenti (ψ^2 ad esempio) dello spinore dato ψ^λ cioè della funzione d'onda di una particella con spin 1/2. Questo è evidente già dal fatto che la direzione nello spazio è determinata da due grandezze (angoli), cioè il numero di parametri di cui disponiamo è uguale appunto al numero di grandezze (parti reale e immaginaria della componente complessa ψ^2) che vogliamo annullare.

Fisicamente questo significa che se una particella con spin 1/2 (per fissare le idee, parleremo dell'elettrone) si trova in uno stato descritto da una certa funzione d'onda spinoriale, esiste allora una direzione nello spazio tale che lungo di essa la proiezione dello spin della particella ha un valore determinato $\sigma = 1/2$. Si può dire che in tale stato l'elettrone è *completamente polarizzato*.

Tuttavia, esistono anche stati dell'elettrone che si possono chiamare *parzialmente polarizzati*. Questi stati vengono descritti non da funzioni d'onda, bensí solo da matrici densità, cioè sono stati miscelati (rispetto allo spin) (vedi § 14).

La matrice densità di spin (o *di polarizzazione*) dell'elettrone è uno spinore di rango due $\rho^{\lambda\mu}$ normalizzato dalla condizione

$$\rho^\lambda{}_\lambda = \rho^1{}_1 + \rho^2{}_2 = 1 \tag{59,1}$$

e che soddisfa la condizione di « hermiticità »

$$(\rho^\lambda{}_\mu)^* = \rho^\mu{}_\lambda. \tag{59,2}$$

Nel caso di uno stato spinoriale puro (ossia completamente polarizzato) dell'elettrone lo spinore $\rho^{\lambda\mu}$ si riduce al prodotto delle componenti della funzione d'onda ψ^λ:

$$\rho^\lambda{}_\mu = \psi^\lambda (\psi^\mu)^*. \tag{59,3}$$

Le componenti diagonali della matrice densità determinano le probabilità dei valori $+1/2$ e $-1/2$ della proiezione dello spin dell'elettrone sull'asse z. Quindi il valore medio di questa proiezione è

$$\bar{s}_z = \frac{1}{2}(\rho^1{}_1 - \rho^2{}_2),$$

ossia, tenendo conto della (59,1),

$$\rho^1{}_1 = 1/2 + \bar{s}_z, \quad \rho^2{}_2 = 1/2 - \bar{s}_z. \tag{59.4}$$

In uno stato puro il valore medio delle grandezze $s_\pm = s_x \pm is_y$ si calcola come segue

$$\bar{s}_+ = \psi^{\lambda *} \hat{s}_+ \psi^\lambda, \quad \bar{s}_- = \psi^{\lambda *} \hat{s}_- \psi^\lambda.$$

Poiché secondo le (55,6) e (55,7) gli operatori $\hat{s}_\pm$ sono espressi dalle matrici

$$\hat{s}_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

troviamo

$$\bar{s}_+ = \psi^{1*}\psi^2, \quad \hat{s}_- = \psi^{2*}\psi^1.$$

In uno stato miscelato si avrà rispettivamente

$$\rho^1{}_2 = \bar{s}_-, \quad \rho^2{}_1 = \bar{s}_+. \tag{59,5}$$

Per il tramite delle matrici di Pauli, le formule (59,4) e (59,5) si possono scrivere nella forma congiunta

$$\rho^\lambda{}_\mu = \frac{1}{2}(\delta^\lambda_\mu + 2\hat{\sigma}^\lambda{}_\mu \bar{s}). \tag{59,6}$$

In tal modo, tutte le componenti della matrice densità di polarizzazione dell'elettrone si esprimono con i valori medi delle componenti del vettore di spin. In altre parole, il vettore reale $\bar{s}$ determina completamente le proprietà di polarizzazione di una particella con spin 1/2. Nel caso limite della polarizzazione completa una delle componenti di questo vettore (per una scelta opportuna della direzione degli assi) è uguale a 1/2 e le due altre a zero. Nel caso di uno stato non polarizzato tutte le tre componenti sono nulle. Nel caso generale di una polarizzazione parziale arbitraria e di una scelta arbitraria del sistema di coordinate vale la disuguaglianza $0 \leqslant \leqslant \rho \leqslant 1$, dove

$$\rho = 2(\bar{s}_x^2 + \bar{s}_y^2 + \bar{s}_z^2)^{1/2}$$

è una grandezza che si può chiamare *grado di polarizzazione* dell'elettrone.

Per una particella con spin arbitrario s la matrice densità è lo spinore $\rho^{\lambda\mu\cdots}{}_{\rho\sigma\ldots}$ di rango $4s$ che è simmetrico rispetto ai primi indici $2s$ e agli ultimi $2s$ e che soddisfa le condizioni

$$\rho^{\lambda\mu\ldots}{}_{\lambda\mu\ldots} = 1, \tag{59,7}$$

$$(\rho^{\lambda\mu\ldots}{}_{\rho\sigma\ldots})^* = \rho^{\rho\sigma\ldots}{}_{\lambda\mu\ldots}. \tag{59,8}$$

Per calcolare il numero delle componenti indipendenti della matrice densità, osserviamo che fra le combinazioni possibili dei valori degli indici λ, μ, . . . (o degli indici ρ, σ, . . .) soltanto $2s + 1$ sono essenzialmente distinte. Tenendo anche presente che le componenti dello spinore $\rho^{\lambda\mu\cdots}{}_{\rho\sigma\ldots}$ sono legate dalla relazione (59,7), troviamo che il numero delle componenti distinte è uguale a $(2s + 1)^2 - 1 = 4s\,(s + 1)$. Benché queste componenti siano grandezze complesse, questa circostanza, in virtú delle relazioni (59,8), non aumenta il numero totale delle grandezze indipendenti che caratterizzano lo stato di polarizzazione parziale della particella ed è uguale, quindi, a $4s\,(s + 1)$[1]. Notiamo a titolo di confronto che lo stato di polarizzazione totale di una particella è descritto in tutto da $4s$ grandezze ($2s + 1$ componenti complesse della funzione d'onda $\psi^{\lambda\mu}$, che sono legate da una condizione di normalizzazione e che contengono una fase comune non essenziale per la descrizione dello stato).

Come ogni spinore di rango $4s$, lo spinore $\rho^{\lambda\mu\cdots}{}_{\rho\sigma\ldots}$ è equivalente all'insieme di tensori irriducibili di rango $4s$, $4s - 2$, . . ., 0. Nel caso considerato si ha un solo tensore corrrispondente a ciascuno di questi ranghi, poiché a causa delle proprietà di simmetria dello spinore $\rho^{\lambda\mu\cdots}{}_{\rho\sigma\ldots}$ ogni sua contrazione può essere eseguita in un solo modo: rispetto ad uno (qualsiasi) degli indici λ, μ, . . . e ad uno degli indici ρ, σ, . . . Inoltre, lo scalare (tensore di rango 0) viene a mancare, riducendosi, per la condizione (59,7), all'unità.

§ 60. Inversione del tempo e teorema di Kramers

La simmetria del moto rispetto al cambiamento del segno del tempo si esprime in meccanica quantistica con il fatto che se ψ è la funzione d'onda di un certo stato stazionario del sistema, anche la funzione d'onda « invertita rispetto al tempo » (indichiamola con ψ^{inv}) descrive un certo stato possibile con la stessa energia. È stato detto alla fine del § 18 che ψ^{inv} coincide con la funzione complessa coniugata ψ^*. Questa affermazione peró si riferisce alle funzioni d'onda, allorché non si tenga conto dello spin delle particelle. In presenza dello spin essa richiede una precisazione.

Rappresentiamo la funzione d'onda di una particella con spin s in forma di uno spinore controvariante $\psi^{\lambda\mu\cdots}$ (di rango $2s$). Passando alle funzioni complesse coniugate $\psi^{\lambda\mu\cdots *}$, otteniamo, però, l'insieme di grandezze che si trasformano come componenti di uno spinore

---

[1]) L'assegnazione di queste grandezze è equivalente all'assegnazione dei valori medi delle componenti del vettore s e di tutte le loro potenze e prodotti per gruppi di 2, 3, . . ., $2s$ che non si riducono a potenze inferiori (vedi problema 3 del § 55).

covariante. Quindi all'operazione dell'inversione del tempo corrisponde il passaggio dalla funzione d'onda $\psi^{\lambda\mu\cdots}$ a una nuova funzione d'onda le cui componenti covarianti sono determinate come segue

$$\psi^{\text{inv}}_{\lambda\mu} = \psi^{\lambda\mu\ *}. \tag{60,1}$$

Per un insieme assegnato di valori degli indici λ, μ, . . . le componenti degli spinori co- e controvarianti corrispondono ai valori della proiezione del momento angolare, che si differenziano per il segno. Quindi in termini delle funzioni $\psi_{s\sigma}$ all'inversione del tempo corrisponde il passaggio da $\psi_{s\sigma}$ a $\psi_{s,\,-\sigma}$, come doveva essere, poiché il cambiamento del segno del tempo comporta l'inversione del momento angolare. La corrispondenza esatta è stabilita secondo la (60,1):

$$\psi^{\text{inv}}_{s,\,-\sigma} = \psi^{*}_{s\sigma}\,(-1)^{s-\sigma} \tag{60,2}$$

In altre parole, il cambiamento $\psi_{s\sigma} \to \psi^{*}_{s\sigma}$, richiesto dall'operazione dell'inversione del tempo significa il cambiamento[1])

$$\psi_{s\sigma} \to \psi_{s,\,-\sigma}\,(-1)^{s-\sigma}. \tag{60,3}$$

Nel ripetere due volte questa operazione abbiamo

$$\psi_{s\sigma} \to \psi_{s,\,-\sigma}\,(-1)^{s-\sigma} \to \psi_{s\sigma}\,(-1)^{s-\sigma}\,(-1)^{s+\delta} = \psi_{s\sigma}\,(-1)^{2s}.$$

In tal modo, la doppia inversione del tempo fa tornare la funzione d'onda al valore iniziale soltanto per spin intero, mentre per spin semintero essa cambia il segno della funzione d'onda.

Consideriamo un sistema arbitrario di particelle interagenti. Il momento angolare orbitale e di spin di tale sistema presi separatamente non si conservano, in generale, se si tiene conto delle interazioni relativistiche. Si conserva soltanto il momento angolare totale **J**. Se non esiste alcun campo esterno, ciascun livello energetico del sistema è $(2J + 1)$ volte degenere. Se si applica un campo esterno, questa degenerazione, in generale, viene rimossa. Sorge allora il problema se si possa rimuovere completamente la degenerazione, cioè in modo tale che il sistema abbia soltanto livelli semplici. Questa questione è strettamente legata con la simmetria rispetto all'inversione del tempo.

Nell'elettrodinamica classica si ha l'invarianza delle equazioni rispetto al cambiamento del segno del tempo se si lascia invariato il campo elettrico e se si cambia il segno del campo magnetico[2]).

---

[1]) Richiamiamo l'attenzione sulla corrispondenza della regola di coniugazione complessa di una funzione sferica, conformemente alla (28,9), con la regola generale (60,3).

[2]) Vedi vol. II, *Teoria dei campi*, § 17. Vedi anche la osservazione alla fine del § 111.

Questa proprietà fondamentale del moto deve conservarsi anche nella meccanica quantistica. Quindi la simmetria rispetto all'inversione del tempo si ha non soltanto per un sistema chiuso, ma anche in ogni campo elettrico esterno (in mancanza di campo magnetico).

Le funzioni d'onda del sistema sono spinori $\psi^{\lambda\mu\cdots}$ il cui rango n è uguale al doppio della somma degli spin di tutte le particelle ($n = 2\sum s_a$); questa somma può non coincidere con lo spin totale S del sistema. Secondo quanto detto sopra, possiamo affermare che in un campo elettrico arbitrario la funzione d'onda e la funzione che da essa si ottiene per inversione temporale devono corrispondere a stati con la stessa energia. Perché il livello non sia degenere, occorre comunque che questi stati siano identici, cioè le corrispondenti funzioni d'onda debbano coincidere a meno di un fattore costante. È ovvio che tutte e due le funzioni devono essere espresse in forma di spinori dello stesso tipo (co- o controvarianti).

Scriviamo $\psi^{\text{inv}}_{\lambda\mu}\ldots = C\psi_{\lambda\mu}\ldots$, oppure secondo la (60,1),

$$\psi^{\lambda\mu\cdots *} = C\psi_{\lambda\mu\ldots}, \tag{60,4}$$

dove C è costante. Passando alle quantità complesse coniugate nei due membri di questa uguaglianza, otteniamo

$$\psi^{\lambda\mu\cdots} = C^*\psi^*_{\lambda\mu\ldots}.$$

Abbassiamo gli indici nel primo membro dell'uguaglianza, alzandoli corrispondentemente nel secondo. Questo significa che moltiplichiamo entrambi i membri dell'uguaglianza per $g_{\alpha\lambda}g_{\beta\mu}\cdots$ e che sommiamo rispetto agli indici λ, μ, . . .; nel secondo membro si utilizza:

$$g_{\alpha\lambda}g_{\beta\mu}\ldots = (-1)^n g^{\lambda\alpha}g^{\mu\beta}\cdots$$

Come risultato otteniamo

$$\psi_{\lambda\mu\ldots} = C^*(-1)^n\psi^{\lambda\cdots\mu *}.$$

Sostituendo $\psi^{\lambda\mu\cdots *}$ dalla (60,4), troviamo

$$\psi_{\lambda\mu\ldots} = (-1)^n CC^*\psi_{\lambda\mu\ldots}.$$

Questa uguaglianza deve verificarsi identicamente, cioè deve essere $(-1)^n CC^* = 1$. Ma poiché $|C|^2$ è comunque positivo, è chiaro che questo è possibile soltanto per n pari (cioè per un valore intero della somma $\sum s_a$). Per n dispari (per un valore semintero di $\sum s_a$)[1]) la condizione (60,4) non può essere soddisfatta.

Siamo giunti quindi al risultato che il campo elettrico può rimuovere completamente la degenerazione soltanto dei sistemi per i

[1]) Se la somma $\sum s_a$ è intera (semintera) sono interi (seminteri) anche tutti i valori possibili dello spin totale S del sistema.

quali la somma degli spin delle particelle è intera. Un sistema con somma semintera degli spin deve avere in un campo elettrico arbitrario tutti i livelli doppiamente degeneri e, inoltre, a due stati distinti con la stessa energia corrispondono gli spinori complessi coniugati[1]) (*H. A. Kramers*, 1930).

Facciamo ancora un'osservazione di carattere matematico. Le relazioni del tipo (60,4) con la costante reale C rappresentano, dal punto di vista matematico, la condizione che si possa far corrispondere alle componenti dello spinore una combinazione di certe grandezze reali; tale condizione si può chiamare condizione di « realtà » dello spinore[2]). L'impossibilità di soddisfare la relazione (60,4) per n dispari significa che a nessun spinore di rango dispari si può far corrispondere una grandezza reale. Viceversa, per n pari la condizione (60,4) può essere soddisfatta e C può essere reale. In particolare, a uno spinore simmetrico di rango due si può far corrispondere un vettore reale se viene soddisfatta la condizione (60,4) con $C = 1$:

$$\psi^{\lambda\mu *} = \psi_{\lambda\mu}$$

(è facile convincersene mediante le formule (57,8)-(57,9)). In generale, la condizione (60,4) con $C = 1$ è la condizione di « realtà » dello spinore simmetrico di rango pari qualsiasi.

---

[1]) Se il campo elettrico gode di un'alta simmetria (cubica), può aver luogo anche la degenerazione quadrupla (vedi § 99 e problema).

[2]) Letteralmente non ha senso parlare di realtà di uno spinore, poiché gli spinori complessi coniugati hanno leggi di trasformazione diverse.

Capitolo IX

PARTICELLE IDENTICHE

§ 61. *Principio di indistinguibilità delle particelle identiche*

Nella meccanica classica, le particelle identiche (per esempio, elettroni), malgrado l'identità delle loro proprietà fisiche, non perdono però una loro «individualità»: si può immaginare di «numerare» in un certo istante le particelle di un sistema fisico dato e seguire poi il moto di ciascuna di esse lungo la sua traiettoria; sarà allora possibile identificare le particelle in qualsiasi istante.

Nella meccanica quantistica, invece, la situazione è completamente diversa. È stato già rilevato piú volte che, in virtú del principio d'indeterminazione, il concetto di traiettoria dell'elettrone perde completamente significato. Se la posizione dell'elettrone è nota esattamente in un dato istante, nell'istante successivo le sue coordinate non hanno piú valori determinati. Di conseguenza, localizzati e numerati gli elettroni in un certo istante, questo non ci dà la possibilità di identificarli negli istanti successivi; localizzando uno degli elettroni in un altro istante in un certo punto dello spazio, non potremo dire di quale elettrone si tratti.

Cosí, nella meccanica quantistica non esiste, in linea di principio, alcuna possibilità di seguire separatamente ciascuna delle particelle identiche e, quindi, di distinguerle. Si può dire che nella meccanica quantistica le particelle identiche perdono del tutto la loro « individualità ». L'identità delle particelle relativa alle loro proprietà fisiche ha qui un significato molto profondo: essa porta all'indistinguibilità totale delle particelle.

Questo *principio di indistinguibilità* delle particelle identiche ha un ruolo fondamentale nella teoria quantistica dei sistemi formati da particelle identiche. Iniziamo dalla considerazione di un sistema formato da due sole particelle. In forza della loro identità, gli stati del sistema, che si ottengono l'uno dall'altro semplicemente scambiando le due particelle, devono essere fisicamente del tutto equivalenti. Questo significa che come risultato dello scambio la funzione d'onda del sistema può variare soltanto di un fattore di fase inessenziale. Sia $\psi(\xi_1, \xi_2)$ la funzione d'onda del sistema, dove ξ_1, ξ_2 indicano convenzionalmente gli insiemi delle tre coordinate e della

proiezione dello spin di ciascuna delle particelle. Allora deve essere:

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = e^{i\alpha}\psi(\xi_2, \xi_1),$$

dove α è una costante reale. Scambiando ancora una volta, torniamo allo stato iniziale, mentre la funzione ψ risulterà moltiplicata per $e^{2i\alpha}$. Ne segue che $e^{2i\alpha} = 1$, ossia $e^{i\alpha} = \pm 1$. Di conseguenza, $\psi(\xi_1, \xi_2) = \pm\psi(\xi_2, \xi_1)$.

Siamo giunti quindi al risultato che esistono in tutto due possibilità: o la funzione d'onda è simmetrica (cioè non cambia nello scambio delle particelle), o essa è antisimmetrica (cioè nello scambio cambia di segno). È evidente che le funzioni d'onda di tutti gli stati di uno stesso sistema devono godere della stessa simmetria; se cosí non fosse, la funzione d'onda di uno stato, che rappresenta la sovrapposizione di stati con diverse simmetrie, non sarebbe né simmetrica né antisimmetrica.

Questo risultato si generalizza immediatamente ai sistemi formati da un numero qualsiasi di particelle identiche. Infatti, a causa dell'identità delle particelle, è chiaro che se una coppia qualsiasi di queste particelle gode della proprietà di poter essere descritta, per esempio, da funzioni d'onda simmetriche, tutte le altre coppie di queste particelle avranno la stessa proprietà. Quindi la funzione d'onda delle particelle identiche deve o restare assolutamente immutata per lo scambio di qualsiasi coppia di particelle (e, di conseguenza, anche per qualsiasi scambio di particelle), o cambiare di segno per lo scambio di ogni coppia. Nel primo caso la funzione d'onda è detta *simmetrica*, nel secondo *antisimmetrica*.

La proprietà del sistema di poter essere descritto da funzioni d'onda simmetriche o antisimmetriche dipende dalla natura delle particelle che lo compongono. Delle particelle descritte da funzioni antisimmetriche si dice che ubbidiscono alla *statistica di Fermi-Dirac* o che sono *fermioni*, delle particelle descritte da funzioni simmetriche si dice che ubbidiscono alla *statistica di Bose-Einstein*, ovvero che sono *bosoni*[1]).

Usando le leggi della meccanica relativistica quantistica (vedi vol. IV, § 25), è possibile mostrare, che la statistica cui obbediscono le particelle è univocamente legata al loro spin: le particelle con spin semintero sono fermioni, quelle con spin intero sono bosoni.

---

[1]) Questa terminologia deriva dalla denominazione delle statistiche che descrivono un gas perfetto costituito da particelle con funzioni d'onda antisimmetriche o simmetriche, rispettivamente. In realtà, abbiamo qui a che fare non soltanto con diverse statistiche, ma anche di fatto con diverse meccaniche. La statistica di Fermi è stata proposta da *E. Fermi* per gli elettroni nel 1926, e il suo legame con la meccanica quantistica è stata messa in luce lo stesso anno da *P.A.M. Dirac*. La statistica di Bose è stata proposta da *S. N. Bose* per i quanti di luce e generalizzata da *A. Einstein* (1924).

La statistica delle particelle composte è determinata dalla parità del numero dei fermioni elementari che ne fanno parte. Infatti, lo scambio di due particelle composte identiche equivale allo scambio simultaneo di piú coppie di particelle elementari identiche. Lo scambio dei bosoni non muta affatto la funzione d'onda, mentre lo scambio dei fermioni ne cambia il segno. Quindi le particelle composte contenenti un numero dispari di fermioni elementari ubbidiscono alla statistica di *Fermi* e quelle che ne contengono un numero pari alla statistica di *Bose*. Questo risultato è ovviamente in accordo con la regola generale suindicata: una particella composta ha spin intero o semintero a secondo che sia pari o dispari il numero di particelle con spin semintero che entrano nella sua struttura.

Cosí, i nuclei atomici con peso atomico dispari (cioè costituiti da un numero dispari di protoni e di neutroni) ubbidiscono alla statistica di *Fermi* e quelli con peso atomico pari alla statistica di *Bose*. Per quanto riguarda gli atomi che oltre al nucleo contengono anche elettroni, la statistica è determinata, evidentemente, dalla parità della somma del peso atomico e del numero atomico.

Consideriamo un sistema costituito da N particelle identiche la cui interazione mutua può essere trascurata. Siano ψ_1, ψ_2, . . . le funzioni d'onda dei diversi stati stazionari in cui può trovarsi ciascuna particella separatamente. Lo stato globale del sistema si può determinare elencando gli stati in cui si trovano singole particelle. Sorge il problema: come si deve dalle funzioni ψ_1, ψ_2, . . . costruire la funzione d'onda ψ dell'intero sistema.

Siano p_1, p_2, . . ., p_N i numeri degli stati in cui si trovano le singole particelle (fra questi numeri ve ne possono essere anche di uguali). Per un sistema di bosoni la funzione d'onda $\psi(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N)$ è espressa dalla somma di prodotti del tipo

$$\psi_{p_1}(\xi_1)\,\psi_{p_2}(\xi_2)\ldots\psi_{p_N}(\xi_N) \tag{61,1}$$

con tutti gli scambi possibili dei diversi indici p_1, p_2, . . .; tale somma gode evidentemente della proprietà di simmetria richiesta. Cosí, per un sistema di due particelle che si trovano in diversi stati ($p_1 \neq p_2$):

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{p_1}(\xi_1)\,\psi_{p_2}(\xi_2) + \psi_{p_1}(\xi_2)\,\psi_{p_2}(\xi_1)\right] \tag{61,2}$$

Il fattore $1/\sqrt{2}$ è stato introdotto per la normalizzazione (tutte le funzioni ψ_1, ψ_2, . . . sono mutuamente ortogonali e si suppongono normalizzate). Nel caso generale di un sistema con un numero arbitrario N di particelle la funzione d'onda normalizzata è

$$\psi = \left(\frac{N_1!\,N_2!\ldots}{N!}\right)^{1/2} \sum \psi_{p_1}(\xi_1)\,\psi_{p_2}(\xi_2)\ldots\psi_{p_N}(\xi_N), \tag{61,3}$$

dove la somma è estesa a tutti gli scambi dei diversi indici $p_1, p_2, \ldots$ $\ldots, p_N$ e dove il numero N_i indica quante volte il valore i compare nella combinazione sotto il segno di somma (essendo $\Sigma N_i = N$). Integrando il quadrato $|\psi|^2$ su $d\xi_1\, d\xi_2 \ldots d\xi_N$[1]), si annullano tutti i termini, tranne soltanto i quadrati dei moduli di ciascuno dei termini della somma; poiché il numero totale dei termini nella somma (61,3) è uguale, evidentemente, a $N!/N_1!N_2! \ldots$, si trova il coefficiente di normalizzazione nella (61,3).

Per un sistema di fermioni la funzione d'onda ψ è una combinazione antisimmetrica dei prodotti (61,1). Cosí, per un sistema di due particelle abbiamo

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{p_1}(\xi_1)\psi_{p_2}(\xi_2) - \psi_{p_1}(\xi_2)\psi_{p_2}(\xi_1)]. \qquad (61.4)$$

Nel caso generale di N particelle la funzione d'onda si scrive sotto forma di determinante

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{p_1}(\xi_1) & \psi_{p_1}(\xi_2) & \ldots & \psi_{p_1}(\xi_N) \\ \psi_{p_2}(\xi_1) & \psi_{p_2}(\xi_2) & \ldots & \psi_{p_2}(\xi_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_{p_N}(\xi_1) & \psi_{p_N}(\xi_2) & \ldots & \psi_{p_N}(\xi_N) \end{vmatrix} \qquad (61,5)$$

Allo scambio di due particelle corrisponde qui lo scambio di due colonne del determinante, ciò che causa il cambiamento di segno di quest'ultimo.

Dall'espressione (61,5) segue un risultato importante: se fra i numeri $p_1, p_2, \ldots$ ve ne sono due identici, due righe del determinante risulteranno identiche e quindi esso si annulla identicamente; pertanto sarà differente da zero soltanto nei casi in cui tutti gli indici $p_1, p_2, \ldots$ sono diversi. Di conseguenza, in un sistema di fermioni identici due (o piú) particelle non possono trovarsi in uno stesso stato. Questo è il cosiddetto *principio di Pauli* (1925).

§ 62. *Interazione di scambio*

Il fatto che nell'equazione di Schrödinger non si tiene conto dell'esistenza dello spin nelle particelle non invalida affatto questa equazione e tutti i risultati che si ottengono con essa. Di fatto, l'interazione elettrica delle particelle non dipende dai loro spin[2]). Da

---

[1]) Per integrazione in $d\xi$ si sottintende convenzionalmente (qui e nei §§ 64, 65) l'integrazione rispetto alle coordinate e la somma su σ.

[2]) Questo è vero soltanto finché si tratta dell'approssimazione non relativistica. Tenendo conto degli effetti relativistici, l'interazione di particelle cariche risulta dipendente dallo spin.

un punto di vista matematico, ciò significa che l'hamiltoniano di un sistema di particelle interagenti elettricamente (in assenza di campo magnetico) non contiene gli operatori dello spin e, di conseguenza, applicato alla funzione d'onda non agisce in nessun modo sulle variabili di spin. Quindi l'equazione di Schrödinger è soddisfatta in realtà da ogni componente della funzione d'onda; in altre parole, la funzione d'onda di un sistema di particelle può essere scritta in forma di prodotto

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \chi(\sigma_1, \sigma_2, \ldots)\, \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots),$$

dove la funzione φ dipende soltanto dalle coordinate delle particelle e la funzione χ soltanto dai loro spin; chiameremo la prima funzione *delle coordinate o orbitale*, la seconda, funzione d'onda *di spin*. L'equazione di Schrödinger determina di fatto soltanto la funzione delle coordinate φ, lasciando arbitraria la funzione χ. In tutti i casi in cui non ci interessiamo allo spin delle particelle, possiamo quindi applicare l'equazione di Schrödinger, considerando come funzione d'onda la sola funzione delle coordinate, cosí come abbiamo fatto nei capitoli precedenti.

Risulta tuttavia che, malgrado l'indipendenza rilevata dell'interazione elettrica delle particelle dal loro spin, esiste una dipendenza peculiare dell'energia del sistema dal suo spin totale, che è originata in ultima analisi dal principio di indistinguibilità delle particelle identiche.

Consideriamo un sistema composto in tutto da due particelle identiche. Risolvendo l'equazione di Schrödinger, troviamo una serie di livelli energetici a ciascuno dei quali corrisponde una determinata funzione d'onda delle coordinate simmetrica o antisimmetrica $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Infatti, a causa dell'identità delle particelle, l'hamiltoniano (cosí come l'equazione di Schrödinger) del sistema è invariante rispetto allo scambio di esse. Se i livelli energetici non sono degeneri, con lo scambio delle coordinate $\mathbf{r}_1$ ed $\mathbf{r}_2$ la funzione $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ può variare soltanto di un fattore costante; ripetendo lo scambio, possiamo convincerci del fatto che questo fattore può essere uguale solo a ± 1[1]).

Supponiamo dapprima che le particelle abbiano spin nullo. Il fattore di spin per tali particelle non esiste affatto, e la funzione d'onda si riduce alla sola funzione delle coordinate $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ che deve essere simmetrica (poiché le particelle con spin nullo ubbidiscono alla statistica di Bose). Cosí, non tutti i livelli energetici, che si ottengono dalla soluzione formale dell'equazione di Schröbinger,

---

[1]) In presenza di degenerazione si possono sempre scegliere combinazioni lineari delle funzioni relative al livello dato tali che soddisfino anch'esse questa condizione.

possono realmente esistere; quelli di essi, a cui corrispondono funzioni φ antisimmetriche, sono impossibili per il sistema considerato.

Lo scambio di due particelle identiche è equivalente all'operazione dell'inversione del sistema di coordinate (la cui origine è scelta nel punto di mezzo del segmento che congiunge le due particelle). D'altra parte, in seguito all'inversione la funzione d'onda φ deve essere moltiplicata per $(-1)^l$ dove l è il momento angolare orbitale del moto relativo delle due particelle (vedi § 30). Confrontando queste considerazioni con quanto detto sopra, arriviamo alla conclusione che un sistema di due particelle identiche con spin nullo può avere momento angolare orbitale soltanto pari.

Supponiamo ora che il sistema sia costituito da due particelle con spin 1/2 (da elettroni, per esempio). Allora la funzione d'onda totale del sistema (cioè il prodotto della funzione $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ con la funzione di spin $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$) deve essere necessariamente antisimmetrica rispetto allo scambio delle due particelle. Quindi se la funzione delle coordinate è simmetrica la funzione di spin deve essere antisimmetrica, e viceversa. Scriveremo la funzione di spin in forma spinoriale, cioè di spinore $\chi^{\lambda\mu}$ di rango due, ove ciascun indice corrisponde allo spin di uno degli elettroni. Alla funzione simmetrica rispetto agli spin delle due particelle corrisponde lo spinore simmetrico $(\chi^{\lambda\mu} = \chi^{\mu\lambda})$, alla funzione antisimmetrica lo spinore antisimmetrico $(\chi^{\lambda\mu} = -\chi^{\mu\lambda})$. Ma noi sappiamo che lo spinore simmetrico di rango due descrive un sistema con spin totale uguale all'unità e che lo spinore antisimmetrico si riduce a uno scalare, ciò che corrisponde allo spin nullo.

Siamo giunti quindi al risultato seguente. I livelli energetici, cui corrispondono le soluzioni simmetriche $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ dell'equazione di Schrödinger, possono di fatto esistere se spin totale del sistema è uguale a zero, cioè quando gli spin dei due elettroni sono « antiparalleli » dando come somma zero. I valori dell'energia corrispondenti a funzioni antisimmetriche $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ richiedono che lo spin totale sia uguale all'unità, cioè gli spin dei due elettroni devono essere « paralleli ».

In altre parole, i valori energetici possibili di un sistema di elettroni risultano dipendenti dal suo spin totale. Questa circostanza ci permette di parlare di una interazione peculiare delle particelle che porta a questa dipendenza. Tale interazione si chiama *interazione di scambio*. Essa rappresenta un effetto puramente quantistico che nel passaggio limite alla meccanica classica scompare completamente (così come scompare lo spin stesso).

Per il caso in esame di un sistema di due elettroni è caratteristica la seguente circostanza. Ad ogni livello energetico corrisponde un valore ben determinato dello spin totale: 0 o 1. Una tale corrispondenza univoca dei valori dello spin con i livelli energetici si conserva, come vedremo piú avanti (§ 63), anche in sistemi con numero arbitra-

rio di elettroni. Essa non esiste però per sistemi di particelle con spin superiore a 1/2.

Consideriamo un sistema di due particelle con spin arbitrario s. La sua funzione d'onda di spin è lo spinore di rango $4s$:

$$\chi^{\overbrace{\lambda\mu\ldots}^{2s}\,\overbrace{\rho\sigma\ldots}^{2s}},$$

una metà degli indici ($2s$) corrisponde allo spin di una particella e l'altra metà allo spin dell'altra particella. Lo spinore è simmetrico rispetto agli indici di ciascuno di questi gruppi. Allo scambio delle due particelle corrisponde la permutazione del primo gruppo di indici $\lambda, \mu, \ldots$ con il secondo gruppo, $\sigma, \ldots$. Per ottenere la funzione di spin dello stato del sistema con spin totale S, bisogna contrarre questo spinore rispetto a $2s - S$ coppie di indici (ogni coppia contiene uno degli indici $\lambda, \mu, \ldots$, e uno degli indici $\rho, \sigma, \ldots$) e simmetrizzare rispetto alle altre coppie; si ottiene infine uno spinore simmetrico di rango $2S$.

Ma come sappiamo, contrarre uno spinore rispetto a una coppia di indici significa comporre una combinazione antisimmetrica rispetto a questi indici. Perciò nello scambio delle particelle la funzione d'onda di spin si moltiplicherà per $(-1)^{2s-S}$.

D'altra parte, la funzione d'onda totale di un sistema di due particelle viene moltiplicata nello scambio di queste particelle per $(-1)^{2s}$ (cioè per $+1$ per s intero e per -1 per s semintero). Ne segue che la simmetria della funzione d'onda delle coordinate rispetto allo scambio delle particelle è determinata dal fattore $(-1)^S$ dipendente soltanto da S.

Siamo giunti cosí al risultato che la funzione d'onda delle coordinate del sistema di due particelle identiche è simmetrica per spin totale pari e antisimmetrica per spin totale dispari.

Ricordando quanto è stato detto sopra sul legame fra la permutazione delle particelle e l'inversione del sistema di coordinate, concludiamo anche che per spin S pari (dispari) il sistema può avere solo momento angolare orbitale pari (dispari).

Vediamo che anche qui si rivela una certa dipendenza fra i valori energetici possibili del sistema e lo spin totale, ma questa dipendenza non è del tutto univoca. I livelli energetici cui corrispondono le funzioni d'onda simmetriche (antisimmetriche) delle coordinate possono esistere per tutti i valori pari (dispari) di S.

Calcoliamo quanti sono in tutto i diversi stati di un sistema di due particelle con i valori pari e dispari di S. La grandezza S prende $2s + 1$ valori: $2s, 2s - 1, \ldots, 0$. Per ogni S data esistono $2S + 1$ stati che si differenziano per il valore della componente z dello spin (in tutto $(2s + 1)^2$ stati diversi). Supponiamo che s sia intero. Allora tra i $2s + 1$ valori di S ci sono $s + 1$ valori pari e s valori dispari.

Il numero totale di stati con S pari è uguale alla somma

$$\sum_{S=0,\,2,\,\ldots,\,2s} (2S+1) = (2s+1)(s+1);$$

per gli altri $s(2s+1)$ stati S è dispari. In modo analogo troviamo che per s semintero ci sono $s(2s+1)$ stati con valori di S pari e $(s+1)(2s+1)$ stati con valori di S dispari.

PROBLEMI

1. Determinare la separazione di scambio dei livelli energetici di un sistema di due elettroni; l'interazione degli elettroni è considerata come perturbazione.

Soluzione. Supponiamo che le particelle si trovino (senza tener conto della loro interazione) in stati caratterizzati dalle funzioni d'onda orbitali $\varphi_1(\mathbf{r})$ e $\varphi_2(\mathbf{r})$. Agli stati del sistema con spin totale $S=0$ e $S=1$ corrispondono rispettivamente il prodotto simmetrizzato e antisimmetrizzato:

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_1(\mathbf{r}_1)\,\varphi_2(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_1(\mathbf{r}_2)\,\varphi_2(\mathbf{r}_1)\right].$$

I valori medi dell'operatore di interazione delle particelle $U(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)$ in questi stati sono uguali a $A \pm J$, dove

$$A = \int\int U\,|\varphi_1(\mathbf{r}_1)|^2\,|\varphi_2(\mathbf{r}_2)|^2\,dV_1\,dV_2,$$

$$J = \int\int U\varphi_1(\mathbf{r}_1)\,\varphi_1^*(\mathbf{r}_2)\,\varphi_2(\mathbf{r}_2)\,\varphi_2^*(\mathbf{r}_1)\,dV_1\,dV_2$$

(J si chiama *integrale di scambio*). Omettendo la costante additiva A che non ha carattere di scambio, troviamo cosí gli spostamenti dei livelli: $\Delta E_0 = J$, $\Delta E_1 = -J$ (l'indice dà il valore di S). Queste grandezze si possono rappresentare come autovalori dell'*operatore di scambio* di spin[1]).

$$\hat{V}_{\text{scamb}} = -\frac{1}{2}J\,(1+4\hat{\mathbf{s}}_1\hat{\mathbf{s}}_2) \tag{1}$$

(per gli autovalori del prodotto $\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2$ vedi problema 2 del § 55).

Se gli elettroni si riferiscono, ad esempio, ad atomi diversi, l'integrale di scambio decresce esponenzialmente al crescere della distanza R fra gli atomi. Dalla struttura dell'espressione integranda è evidente che questo integrale è determinato dalla « sovrapposizione » delle funzioni d'onda degli stati $\varphi_1(\mathbf{r}_1)$ e $\varphi_2(\mathbf{r}_2)$; tenendo presente la legge asintotica con cui decrescono le funzioni d'onda degli stati dello spettro discreto (cfr. (21,6)), troviamo che

$$J \sim e^{-(\varkappa_1+\varkappa_2)R},\quad \varkappa_1 = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m\,|E_1|},\quad \varkappa_2 = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m\,|E_2|},$$

dove E_1, E_2 sono i livelli energetici dell'elettrone nei due atomi.

2. Lo stesso problema per tre elettroni.

Soluzione. Tenendo conto della formula (1) del problema 1, scriviamo l'operatore di interazione di scambio a coppia del sistema di tre elettroni nella forma

$$\hat{V}_{\text{scamb}} = -\sum J_{ab}\left(\frac{1}{2}+2\,\hat{\mathbf{s}}_a\hat{\mathbf{s}}_b\right), \tag{1}$$

[1]) Questo operatore è stato introdotto da *Dirac*.

dove la somma è estesa alle coppie di particelle 12, 13 e 23. Gli elementi di matrice $\hat{\mathbf{s}}_a\hat{\mathbf{s}}_b$ degli operatori fra stati con diversi valori delle coppie di numeri σ_a, σ_b sono dati dalle formule (55,6) e sono uguali a

$$\langle 1/2,\ 1/2\,|\,\mathbf{s}_a\mathbf{s}_b\,|\,1/2,\ 1/2\rangle = 1/4,\ \langle 1/2,\ -1/2\,|\,\mathbf{s}_a\mathbf{s}_b\,|\,1/2,\ -1/2\rangle = -1/4,$$
$$\langle 1/2,\ -1/2\,|\,\mathbf{s}_a\mathbf{s}_b\,|\,-1/2,\ 1/2\rangle = 1/2.$$

Determiniamo dapprima l'energia corrispondente al valore massimo possibile della proiezione dello spin totale $M_S = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3$, cioè al valore $M_S = 3/2$; determineremo così l'energia dello stato con spin totale $S = 3/2$. Calcolando il corrispondente elemento di matrice diagonale dell'operatore (1), troviamo

$$\Delta E_{3/2} = -(J_{12} + J_{13} + J_{23}).$$

Passiamo poi agli stati con $M_S = 1/2$. Questo valore di M_S può essere realizzato in tre modi a seconda di quale dei tre numeri σ_1, σ_2, σ_3 è uguale a $-1/2$ (mentre gli altri due sono uguali a 1/2). Per questi stati otterremmo perciò un'equazione secolare di terzo grado. Tuttavia, il calcolo si può semplificare se osserviamo che una delle radici di questa equazione deve corrispondere all'energia già trovata dello stato con $S = 3/2$ e, di conseguenza, l'equazione secolare va divisa per $\Delta E - \Delta E_{3/2}$; questo fatto permette nel caso in esame di non calcolare il termine noto nell'equazione cubica[1]).

E precisamente, calcolando i termini di grado superiore dell'equazione, otteniamo

$$(\Delta E)^3 + (J_{12} + J_{13} + J_{23})(\Delta E)^2 + [J_{12}J_{13} + J_{12}J_{23} + I_{13}J_{23} - (J_{12}^2 + J_{13}^2 + J_{23}^2)]\,\Delta E + \ldots = 0$$

e, dividendo per $\Delta E + J_{12} + J_{13} + J_{23}$, troviamo due livelli energetici corrispondenti agli stati con spin $S = 1/2$:

$$\Delta E_{1/2} = \pm\,[J_{12}^2 + J_{13}^2 + J_{23}^2 - J_{12}J_{13} - J_{12}J_{23} - J_{13}J_{23}]^{1/2}$$

In tal modo, ci sono in tutto tre livelli energetici in accordo con il calcolo eseguito nel problema 1 del § 63.

3. In quali stati il nucleo Be^8 può decadere in due particelle α?

Soluzione. Poiché la particella α non ha spin, il sistema di due particelle α può avere solo un momento orbitale pari (coincidente con il momento angolare totale) e i suoi stati sono pari. Quindi il decadimento in questione è possibile soltanto da stati pari del nucleo Be^8 con momento angolare totale pari.

§ 63. *Simmetria rispetto alle permutazioni*

Considerando il sistema composto in tutto da due particelle, abbiamo potuto affermare che le loro funzioni d'onda orbitali degli stati stazionari $\varphi(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2)$ devono essere o simmetriche o antisimmetriche. Nel caso generale in cui il sistema è composto da un numero arbitrario di particelle, le soluzioni dell'equazione di Schrödinger (funzioni d'onda delle coordinate) non devono essere necessariamente simmetriche o antisimmetriche rispetto allo scambio di qualsiasi coppia di particelle, come avviene per le funzioni d'onda

[1]) Tale procedimento è particolarmente opportuno in calcoli analoghi per sistemi con un numero ancora maggiore di particelle.

complete (che contengono il fattore di spin). Ciò è legato al fatto che lo scambio delle sole coordinate delle due particelle non corrisponde ancora al loro scambio fisico. L'identità fisica delle particelle conduce qui soltanto all'invarianza dell'hamiltoniano rispetto allo scambio delle particelle e, di conseguenza, se una certa funzione è soluzione dell'equazione di Schrödinger, anche le funzioni che si ottengono dalla funzione iniziale mediante le varie permutazioni delle variabili sono soluzioni di questa equazione.

Facciamo preliminarmente qualche osservazione sulle permutazioni in generale. In un sistema di N particelle sono possibili in tutto $N!$ permutazioni diverse. Se le particelle si immaginano numerate, ogni permutazione si può esprimere con una determinata successione di numeri 1, 2, 3 . . . Ogni successione del genere può essere ottenuta dalla successione naturale 1, 2, 3, . . . con permutazioni successive di coppie di particelle. *La permutazione* si chiama *pari* o *dispari* a seconda che essa risulti da un numero pari o dispari di permutazioni di coppie. Indichiamo con $\hat{P}$ gli operatori delle permutazioni di N particelle ed introduciamo la grandezza σ_P uguale a $+1$ se $\hat{P}$ è una permutazione pari, e a -1 se la permutazione è dispari.Se φ è una funzione simmetrica rispetto a tutte le particelle, si ha

$$\hat{P}\varphi = \varphi,$$

mentre se φ è una funzione antisimmetrica rispetto a tutte le particelle, si ha

$$\hat{P}\varphi = \delta_P \varphi.$$

Dalla funzione arbitraria $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N)$ si può formare una funzione simmetrica mediante l'operazione di *simmetrizzazione* che si può scrivere nel seguente modo:

$$\varphi_{\text{simm}} = \text{costante} \sum_P \hat{P}\varphi, \tag{63,1}$$

dove la somma è estesa a tutte le permutazioni possibili. Quanto alla costruzione di una funzione antisimmetrica (questa operazione si chiama talvolta *alternazione*), questa operazione si può scrivere nella forma

$$\varphi_{\text{antisimm}} = \text{costante} \sum_P \delta_P \hat{P}\varphi. \tag{63,2}$$

Torniamo alla questione del comportamento delle funzioni d'onda φ di un sistema di particelle identiche rispetto alle permu-

tazioni[1]). Il fatto che l'hamiltoniano $\hat{H}$ del sistema è simmetrico rispetto a tutte le particelle significa che esso commuta con tutti gli operatori delle permutazioni $\hat{P}$. Ma questi operatori non commutano fra di loro e non possono perciò essere ridotti contemporaneamente alla forma diagonale. Questo significa che le funzioni d'onda φ non si possono scegliere in modo tale che ciascuna di esse sia simmetrica o antisimmetrica rispetto a ogni scambio di coppie di particelle[2]).

Poniamoci il problema della determinazione dei possibili tipi di simmetria delle funzioni $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N)$ di N variabili (o di un insieme di piú funzioni di questo genere) rispetto alle permutazioni delle variabili. La simmetria deve essere massima nel senso cioè che ogni ulteriore operazione di simmetrizzazione o antisimmetrizzazione applicata a queste funzioni dia o combinazioni lineari di queste funzioni o le annulli identicamente.

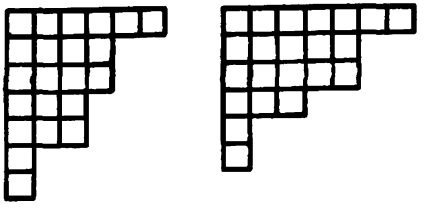


Fig. 21

Conosciamo già due operazioni che conducono a funzioni di simmetria massima: la simmetrizzazione rispetto a tutte le variabili e l'antisimmetrizzazione rispetto a tutte le variabili. Queste operazioni si possono generalizzare nel seguente modo.

Suddividiamo l'insieme di tutte le N variabili $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N$ (o, che è lo stesso, degli indici 1, 2, 3, . . ., N) in gruppi contenenti $N_1, N_2, \ldots$ elementi (variabili): $N_1 + N_2 + \ldots = N$. Tale suddivisione può essere illustrata mediante uno schema (il cosiddetto *schema di Young*) in cui ciascuno dei numeri $N_1, N_2, \ldots$ è rappresentato da una riga di piú cellette (cosí nella fig. 21 è illustrato lo schema di suddivisione $6 + 4 + 4 + 3 + 3 + 1 + 1$ e lo schema $7 + 5 + 5 + 3 + 1 + 1$ per $N = 22$); ogni celletta deve contenere uno dei numeri 1, 2, 3, . . . Se le righe sono disposte in ordine di

[1]) Dal punto di vista matematico, il problema consiste nel trovare le rappresentazioni irriducibili del gruppo delle permutazioni. Un'esposizione approfondita della teoria matematica dei gruppi delle permutazioni è data nei libri: H. Weyl, *Gruppentheorie und Quantenmechanik*, 1931; I. G. Kaplan, *Simmetria dei sistemi polielettronici*, « Nauka », 1969.

[2]) Soltanto per un sistema di due particelle c'è un unico operatore di permutazione che può essere diagonalizzato simultaneamente con l'hamiltoniano.

lunghezze decrescenti (come nella fig. 21), lo schema conterrà non soltanto una serie di righe orizzontali, ma anche di colonne verticali.

Simmetrizziamo una funzione arbitraria $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N)$ rispetto alle variabili appartenenti a ciascuna riga. Dopo ciò l'operazione di antisimmetrizzazione può essere eseguita soltanto sulle variabili appartenenti a righe distinte; infatti l'antisimmetrizzazione rispetto a una coppia di variabili appartenenti alla stessa riga darà identicamente zero.

Scegliendo in ogni riga una variabile, possiamo, senza perdere la generalità, considerarle appartenenti alle prime cellette delle corrispondenti righe (dopo la simmetrizzazione l'ordine di distribuzione delle variabili nelle cellette di ogni riga è inessenziale); antisimmetrizziamo rispetto a queste variabili. Cancellando poi la prima colonna, antisimmetrizziamo rispetto alle variabili scelte separatamente ciascuna in ogni riga dello schema cosí accorciato; le variabili si possono considerare di nuovo come appartenenti alle prime cellette delle righe accorciate. Continuando questo procedimento, arriveremo ad una funzione simmetrizzata dapprima rispetto alle variabili di ciascuna riga e poi antisimmetrizzata rispetto alle variabili di ciascuna colonna (s'intende che dopo l'antisimmetrizzazione la funzione cessa, in generale, di essere simmetrica rispetto alle variabili di ciascuna riga; la simmetria si conserva solo rispetto alle variabili appartenenti a quelle cellette della prima riga che sopravanzano le altre righe).

Distribuendo le N variabili a volta a volta in modo diverso nelle righe dello schema di Young (la distribuzione nelle cellette di ogni riga è inessenziale), otteniamo cosí una serie di funzioni che in una permutazione arbitraria delle variabili si trasformano fra di loro[1]). Occorre però sottolineare che non tutte queste funzioni sono linearmente indipendenti; il numero di funzioni indipendenti è, in generale, minore del numero delle distribuzioni possibili delle variabili secondo le righe dello schema; non ci soffermeremo dettagliatamente su questo punto[2]).

In tal modo, ogni schema di Young determina un certo tipo di simmetria delle funzioni rispetto alle permutazioni. Formando tutti gli schemi di Young possibili (per un N dato), troveremo tutti i tipi di simmetria possibili. Questo si riduce alla suddivisione in tutti i modi possibili del numero N in una somma di piú addendi minori, includendo fra le suddivisioni possibili anche il numero N stesso

---

[1]) Si potrebbe simmetrizzare e antisimmetrizzare nell'ordine inverso: antisimmetrizzare dapprima rispetto alle variabili in ogni colonna e simmetrizzare poi rispetto alle variabili nelle righe. Ma ciò non darebbe niente di nuovo, poiché le funzioni ottenute con questi due procedimenti sono combinazioni lineari le une delle altre.

[2]) Le funzioni indipendenti che si trasformano fra di loro costituiscono la base della rappresentazione irriducibile di un gruppo di permutazioni. Il numero di queste funzioni è la dimensione della rappresentazione. Per il caso delle particelle con spin 1/2 esso è determinato nel problema 1 di questo paragrafo.

(ad esempio, per $N = 4$ sono possibili le suddivisioni seguenti: 4, 3 + 1, 2 + 2, 2 + 1 + 1, 1 + 1 + 1 + 1).

Ad ogni livello energetico si può far corrispondere un certo schema di Young che determina la simmetria rispetto alle permutazioni delle corrispondenti soluzioni dell'equazione di Schrödinger; ad ogni livello energetico corrispondono, in generale, piú funzioni diverse che nelle permutazioni si trasformano fra di loro. La presenza di questa « degenerazione di permutazione » è dovuta alla già menzionata non commutatività reciproca degli operatori $\hat{P}$ ciascuno dei quali commuta con l'hamiltoniano (cfr. § 10, pag. 47). Sottolineiamo però che essa non significa la presenza di qualche altra degenerazione fisica dei livelli energetici. Tutte queste funzioni d'onda orbitali moltiplicate per funzioni di spin, entrano in una combinazione ben determinata — funzione d'onda completa — che soddisfa (a seconda dello spin della particella) la condizione di simmetria o di antisimmetria.

Fra i diversi tipi di simmetria ne esistono sempre due (per un N dato) ai quali corrisponde in tutto una sola funzione per ciascuno. A uno di essi corrisponde una funzione simmetrica rispetto a tutte le variabili, all'altro una funzione antisimmetrica (nel primo caso lo schema di Young è costituito da una sola riga con N cellette, nel secondo caso da una sola colonna).

Passiamo ora alle funzioni d'onda di spin $\chi(\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_N)$. I loro tipi di simmetria rispetto alle permutazioni delle particelle sono determinati dagli stessi schemi di Young dove da variabili fungono le proiezioni degli spin delle particelle. Sorge il problema: che schema deve corrispondere alla funzione di spin per uno schema dato della funzione delle coordinate? Supponiamo dapprima che le particelle abbiano spin intero. Allora la funzione d'onda completa ψ deve essere simmetrica rispetto a tutte le particelle. A questo fine la simmetria delle funzioni di spin e delle coordinate deve essere determinata da uno stesso schema di Young, mentre la funzione d'onda completa ψ è espressa sotto forma di determinate combinazioni bilineari delle une e delle altre; non ci soffermeremo qui sulla questione della costruzione di questa combinazione.

Supponiamo ora che le particelle abbiano spin semintero. La funzione d'onda completa deve essere allora antisimmetrica rispetto a tutte le particelle. Si può mostrare che in questo caso gli schemi di Young della funzione delle coordinate e di quella di spin devono essere duali: cioè devono ottenersi l'uno dall'altro scambiando le righe con le colonne e viceversa (tali sono, ad esempio, due schemi rappresentati nella fig. 21).

Soffermiamoci piú dettagliatamente su un caso importante di particelle con spin 1/2 (per esempio, elettroni). Ciascuna delle variabili di spin $\sigma_1, \sigma_2, \ldots$ prende qui in tutto due valori: $\pm 1/2$. Poiché una funzione antisimmetrica rispetto a due variabili qualsiasi si annulla quando queste variabili hanno gli stessi valori, è chiaro

che la funzione χ può essere antisimmetrizzata solo rispetto a coppie di variabili: già nell'antisimmetrizzazione rispetto a tre variabili due di questeultime avranno in ogni caso valori uguali, cosicché si otterrà identicamente zero.

In tal modo, per un sistema di elettroni gli schemi di Young delle funzioni di spin possono contenere colonne solo con una o due cellette (cioè in tutto una o due righe); mentre negli schemi di Young per le funzioni orbitali vale la stessa proprietà per la lunghezza delle righe. Il numero dei tipi possibili di simmetria rispetto alle permutazioni per un sistema di N elettroni è uguale quindi al numero delle suddivisioni possibili del numero N in somma di unità e di due. Per N pari questo numero è uguale a $N/2 + 1$ (suddivisioni con 0, 1, ..., $N/2$ due) e per N dispari è uguale a $(N + 1)/2$ (scomposizioni con 0, 1, . . ., $(N - 1)/2$ due). Per esempio, nella figura 22 sono rappresentati i possibili schemi di Young (delle coordinate e di spin) per $N = 4$.

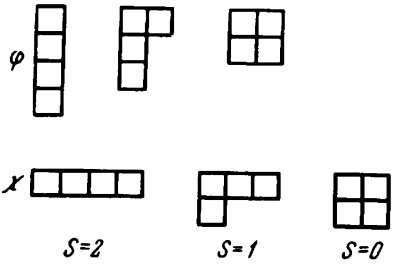


Fig. 22

Si vede facilmente che ciascuno di questi tipi di simmetria (cioè ciascuno degli schemi di Young) corrisponde a un determinato spin totale S del sistema di elettroni. Consideriamo le funzioni di spin in forma spinoriale, cioè in forma dello spinore $\chi^{\lambda\mu\cdots}$ di rango N, quando tutti i suoi indici (ciascuno dei quali corrisponde allo spin di una singola particella) sono le variabili appartenenti alle cellette degli schemi di Young. Consideriamo uno schema di Young di spin di due righe aventi N_1 ed N_2 cellette ($N_1 + N_2 = N$; $N_1 \geqslant N_2$). Le prime N_2 colonne contengono due cellette ciascuna, e lo spinore deve essere antisimmetrico rispetto alle corrispondenti coppie di indici. Rispetto agli indici, invece, che si trovano nelle ultime $n = N_1 - N_2$ cellette della prima riga lo spinore deve essere simmetrico. Ma, come sappiamo, un tale spinore di rango N si riduce a uno spinore simmetrico di rango n al quale corrisponde uno spin totale uguale a $S = n/2$. Tornando agli schemi di Young delle funzioni orbitali, possiamo dire che lo schema con n righe contenenti una sola celletta corrisponde allo stato con uno spin totale $S = n/2$. Per N pari lo spin totale può avere valori interi da 0 a $N/2$, per N dispari valori seminteri da 1/2 a $N/2$ come doveva essere.

Sottolineiamo che tale corrispondenza univoca degli schemi di Young allo spin totale si verifica solo per sistemi di particelle con spin 1/2; per un sistema di due sole particelle abbiamo potuto convincercene nel paragrafo precedente. Per un sistema di N particelle con spin s la funzione d'onda di spin è costituita dal prodotto di N

spinori simmetrici di rango $2s$, che è cioè uno spinore di rango $2Ns$. Simmetrizzando questo spinore secondo un determinato schema di Young di N cellette, con le componenti indipendenti di un tale spinore simmetrizzato si possono solitamente formare piú combinazioni lineari, ciascuna delle quali corrisponde ai diversi valori dello spin totale S del sistema.

Come per le particelle con spin 1/2 lo schema di Young delle funzioni di spin non può contenere colonne con piú di due cellette, cosí per le particelle con spin arbitrario s la lunghezza delle colonne non deve superare le $2s + 1$ cellette.

Se il numero di particelle nel sistema N è un intero multiplo di $2s + 1$, fra i possibili schemi di Young vi è uno schema rettangolare le cui colonne contengono $2s + 1$ cellette ciascuna. A tale schema corrisponde un solo valore ben determinato dello spin totale: $S = 0$. Da qui si può concludere che, in generale, a due schemi di Young (di spin) qualsiasi, che sommati costituiscono un rettangolo di altezza $2s + 1$, corrispondono gli stessi valori di S[1]). Questa conclusione è semplicemente la conseguenza del fatto che la somma di due momenti può dare come risultato zero soltanto se questi hanno il modulo uguale.

Per finire questo paragrafo, ritorniamo sul problema già accennato (vedi nota alla pag. 83) che per un sistema di piú particelle identiche non si può affermare che la funzione d'onda del suo stato stazionario con energia minima non abbia nodi. Possiamo ora precisare questa osservazione e chiarirne l'origine.

Una funzione d'onda (si tratta di una funzione orbitale) priva di nodi deve essere necessariamente simmetrica rispetto a tutte le particelle; se fosse antisimmetrica rispetto alla permutazione di qualche coppia di particelle 1, 2, si ridurebbe a zero per $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$. Ma se il sistema è composto di tre o piú elettroni, una funzione delle coordinate completamente simmetrica è inammissibile (lo schema di Young di una funzione delle coordinate non può avere righe con piú di due caselle). Cosí, benché la soluzione dell'equazione di Schrödinger corrispondente all'autovalore minimo non abbia nodi (conformemente al teorema del calcolo variazionale), questa soluzione può risultare

---

[1]) Tali sono per esempio le seguenti coppie di schemi (per $s = 1$):

Gli schemi complementari sono rappresentati mediante le linee continue e tratteggiate.

però fisicamente inammissibile; lo stato normale del sistema allora non corrisponderà piú all'autovalore minimo dell'equazione di Schrödinger e la funzione d'onda di questo stato avrà, in generale, dei nodi. In generale, per particelle con spin semintero s tale situazione si verifica nei sistemi con piú di $2s + 1$ particelle. Quanto ai sistemi formati di bosoni, per essi è sempre possibile una funzione d'onda delle coordinate completamente simmetrica.

PROBLEMI

1. Determinare il numero di livelli energetici corrispondenti ai valori dello spin totale S per un sistema di N particelle con spin 1/2.

Soluzione. Il valore dato della proiezione dello spin totale del sistema $M_S = \sum \sigma$ può essere realizzato in

$$(f\, M_S) = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + M_S\right)!\left(\frac{N}{2} - M_S\right)!}$$

modi (a $N/2 + M_S$ particelle assegniamo $\sigma = 1/2$ e alle altre $\sigma = -1/2$). Ad ogni livello energetico con il valore dato S corrispondono $2S + 1$ stati con valori $M_S = S, S - 1, \ldots, -S$. Si intende facilmente che il numero dei diversi livelli con il valore dato S è uguale a

$$n(S) = f(S) - f(S+1) = \frac{N!\,(2S+1)}{\left(\frac{N}{2} + S + 1\right)!\left(\frac{N}{2} - S\right)!}.$$

Il numero totale $n = \sum_S n(S)$ dei diversi livelli energetici è uguale a

$$n = f(0) = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}!\right)^2}$$

per N pari, oppure a

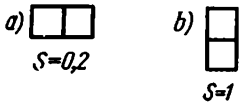
$$n = f\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{N!}{\left(\frac{N+1}{2}\right)!\left(\frac{N-1}{2}\right)!}$$

per N dispari.

2. Determinare i valori dello spin totale S che si realizzano per diversi tipi di simmetria delle funzioni di spin di un sistema di due, tre o quattro particelle con spin 1.

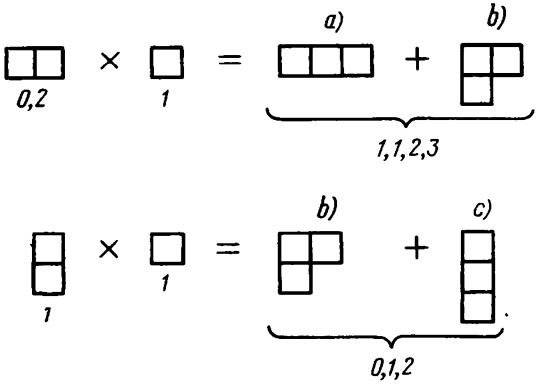
Soluzione. Per due particelle la corrispondenza è determinata dal fatto che il fattore per il quale si moltiplica la funzione di spin nella permutazione delle particelle deve essere uguale a $(-1)^{2s-S}$ (vedi la fine del § 62). Per le par-

ticelle con spin $s = 1$ da qui si ottiene la corrispondenza:

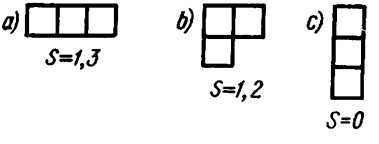


(1)

Gli schemi di Young per un sistema di tre particelle si ottengono aggiungendo in tutti i modi possibili una celletta agli schemi (1). Questa relazione si può scrivere simbolicamente nella forma:



Sotto gli schemi sono dati i valori di S, mentre i valori dello spin totale del sistema di tre particelle (schemi a destra) si ottengono dagli spin dei sistemi di due e di una particella (schemi a sinistra) secondo la regola dell'addizione dei momenti[1]). Si può determinare la distribuzione dei valori ottenuti di S fra i singoli schemi a destra, osservando che allo schema *c*) (colonna di tre cellette) corrisponde $S = 0$; perciò allo schema *b*) corrispondono i valori restanti (nella seconda uguaglianza) 1 e 2, e allo schema *a*) i valori restanti dopo b) (nella prima uguaglianza) 1 e 3:



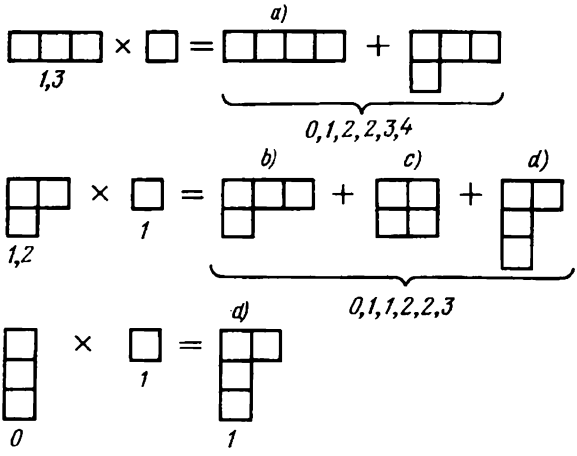
(2)

Gli schemi di Young per un sistema di quattro particelle si ottengono aggiungendo una celletta agli schemi (2) (osservando la condizione che le colonne non

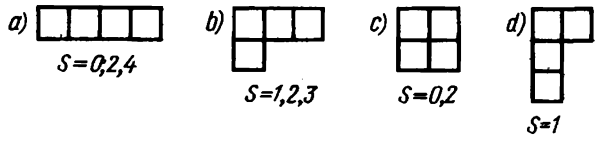
---

[1]) La ripetizione del numero 1 sotto gli schemi a destra è dovuta alla comparsa di questo valore del momento sia nell'addizione dei momenti 0 e 1, sia nell'addizione dei momenti 2 e 1.

contengano piú di tre cellette):



Lo schema *c*) costituisce con lo schema (1*a*) un rettangolo con colonne di tre cellette; quindi gli corrispondono gli stessi valori $S = 0,2$ che allo schema (1*a*). I valori di S per lo schema *b*) sono determinati dal resto della seconda uguaglianza e poi per lo schema *a*) dal resto della prima uguaglianza:



(3)

§ 64. *Seconda quantizzazione. Caso della statistica di Bose*

Nella teoria dei sistemi composti di un grande numero di particelle identiche è largamente applicato un particolare metodo di studio noto sotto il nome di *seconda quantizzazione*. Questo metodo è indispensabile nella teoria relativistica dove occorre trattare sistemi in cui il numero di particelle è variabile[1]).

Sia $\psi_1(\xi)$, $\psi_2(\xi)$, . . . un certo sistema completo di funzioni d'onda ortogonali e normalizzate degli stati stazionari di una particella[2]). Tali possono essere gli stati della particella in un campo

[1]) Il metodo della seconda quantizzazione è stato sviluppato da *Dirac* per i fotoni nell'applicazione alla teoria della radiazione (1927) e poi esteso ai fermioni da *E. Wigner*, *P. Jordan* (1928).

[2]) Come nel § 61, ξ indica l'insieme delle coordinate e della proiezione dello spin σ della particella, e con l'integrazione in $d\xi$ si intenderà l'integrazione rispetto alle coordinate insieme con la somma su σ.

esterno scelto arbitrariamente, ma di solito si scelgono semplicemente le onde piane, cioè le funzioni d'onda di una particella libera con determinati valori della quantità di moto (e della proiezione dello spin). Allo scopo di rendere discreto lo spettro degli stati le particelle si considerano in una regione grande ma limitata dello spazio; per il moto in una regione limitata gli autovalori delle componenti della quantità di moto descrivono una serie discreta (e gli intervalli tra i valori vicini sono inversamente proporzionali alle dimensioni lineari della regione e tendono a zero al loro crescere).

In un sistema di particelle libere le quantità di moto delle particelle si conservano separatamente. Si conservano quindi anche *i numeri di occupazione* degli stati, ossia i numeri N_1, N_2, . . . che indicano quante particelle si trovano in ciascuno degli stati ψ_1, ψ_2, . . . In un sistema di particelle mutuamente interagenti le quantità di moto di ciascuna di esse non si conservano piú e quindi non si conservano nemmeno i numeri di occupazione. Per un tale sistema si può parlare soltanto della distribuzione di probabilità dei diversi valori dei numeri di occupazione. Cerchiamo ora di costruire un apparato matematico in cui proprio i numeri di occupazione (e non le coordinate e le proiezioni degli spin delle particelle) siano variabili indipendenti.

In tale apparato gli stati del sistema sono descritti, come si dice, da una funzione d'onda « nello spazio dei numeri di occupazione » che indichiamo con $\Phi(N_1, N_2, \ldots; t)$ (per sottolineare che essa è differente dalla ordinaria funzione d'onda delle coordinate $\Psi(\xi_1, \xi_2, \ldots; t)$). Il quadrato del modulo $|\Phi|^2$ determina le probabilità dei diversi valori di N_1, N_2 . . .

Conformemente a tale scelta delle variabili indipendenti, anche gli operatori delle diverse grandezze fisiche (compreso l'hamiltoniano del sistema) devono essere formulati nei termini della loro azione sulle funzioni dei numeri di occupazione. A tale formulazione si può arrivare partendo dalla rappresentazione di matrice ordinaria degli operatori. Occorre, nel fare questo, considerare gli elementi di matrice degli operatori rispetto alle funzioni d'onda degli stati stazionari del sistema di particelle non interagenti. Poiché questi stati possono essere descritti dall'assegnazione di valori determinati dei numeri di occupazione, verrà cosí precisato il carattere dell'azione degli operatori su queste variabili.

Consideriamo dapprima i sistemi di particelle che ubbidiscono alla statistica di Bose.

Sia $\hat{f}_a^{(1)}$ l'operatore di una grandezza relativa a una (a-esima) particella, cioè l'operatore agente solo sulle funzioni delle variabili ξ_a. Introduciamo l'operatore simmetrico rispetto a tutte le particelle

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_a \hat{f}_a^{(1)} \tag{64,1}$$

(la somma è estesa a tutte le particelle) e determiniamone gli elementi di matrice rispetto alle funzioni d'onda (61,3). È facile anzitutto capire che gli elementi di matrice saranno diversi da zero soltanto per transizioni senza variazione dei numeri $N_1, N_2, \ldots$ (elementi diagonali) e per transizioni in cui uno di questi numeri aumenta e un altro diminuisce di uno. Infatti, poiché ciascuno degli operatori $\hat{f}_a^{(1)}$ agisce solo su una funzione nel prodotto $\psi_{p_1}(\xi_1)\ \psi_{p_2}(\xi_2)\ \ldots$ $\ldots\ \psi_{p_N}(\xi_N)$, i suoi elementi di matrice possono essere diversi da zero soltanto per transizioni che corrispodono al cambiamento dello stato di una sola particella; ma questo significa che il numero di particelle che si trovano in uno stato diminuisce di uno, mentre il numero di quelli che si trovano in un altro stato aumenta di uno. Il calcolo di questi elementi di matrice è di fatto molto semplice; è piú facile eseguire questo calcolo anziché seguirne l'esposizione. Diamo perciò solo il risultato del calcolo. Gli elementi non diagonali sono

$$\langle N_i, N_k - 1 \,|\, F^{(1)} \,|\, N_i - 1,\ N_k\rangle = f_{ik}^{(1)} \sqrt{N_i N_k}. \tag{64,2}$$

Diamo soltanto quegli indici rispetto ai quali l'elemento di matrice è non diagonale, omettendo per brevità gli altri. Qui $f_{ik}^{(1)}$ è l'elemento di matrice

$$f_{ik}^{(1)} = \int \psi_i^*(\xi)\, \hat{f}^{(1)} \psi_k(\xi)\, d\xi; \tag{64,3}$$

poiché gli operatori $\hat{f}_a^{(1)}$ si differenziano solo per la denotazione delle variabili sulle quali agiscono, gli integrali (64,3) non dipendono dall'indice a che quindi è omesso. Gli elementi di matrice diagonali di $F^{(1)}$ rappresentano i valori medi della grandezza $F^{(1)}$ negli stati $\Psi_{N_1, N_2} \ldots$ Il calcolo dà

$$\overline{F^{(1)}} = \sum_i f_{ii}^{(1)} N_i. \tag{64,4}$$

Introduciamo ora gli operatori $\hat{a}_i$, fondamentali nel metodo della seconda quantizzazione, che agiscono non già sulle funzioni delle coordinate, bensí sulle funzioni dei numeri di occupazione. Per definizione, l'operatore $\hat{a}_i$ agendo sulla funzione $\Phi(N_1, N_2, \ldots)$ diminuisce di un'unità il valore della variabile N_i e moltiplica contemporaneamente la funzione per $\sqrt{N_i}$:

$$\hat{a}_i \Phi(N_1, N_2, \ldots, N_i, \ldots) = \sqrt{N_i}\, \Phi(N_1, N_2, \ldots, N_i - 1, \ldots). \tag{64,5}$$

Si può dire che l'operatore $\hat{a}_i$ diminuisce di un'unità il numero delle particelle che si trovano nell'i-esimo stato; esso si chiama perciò

operatore di annichilazione delle particelle. Lo si può presentare sotto forma di matrice il cui unico elemento differente da zero è

$$\langle N_i - 1 \,|\, a_i \,|\, N_i \rangle = \sqrt{N_i}. \tag{64,6}$$

L'operatore $\hat{a}_i^\dagger$ coniugato di $\hat{a}_i$ è rappresentato, per definizione (vedi (11,9)), dalla matrice che ha un solo elemento

$$\langle N_i \,|\, a_i^\dagger \,|\, N_i - 1 \rangle = \langle N_i - 1 \,|\, a_i \,|\, N_i \rangle^* = \sqrt{N_i}. \tag{64,7}$$

Questo significa che agendo sulla funzione $\Phi(N_1, N_2, \ldots)$ esso aumenta il numero N_i di 1:

$$\hat{a}_i^\dagger \Phi(N_1, N_2, \ldots, N_i, \ldots) = \sqrt{N_i + 1}\, \Phi(N_1, N_2, \ldots, N_i + 1, \ldots). \tag{64,8}$$

In altre parole, l'operatore $\hat{a}_i^\dagger$ aumenta di 1 il numero di particelle nell'i-esimo stato; esso è detto perciò *operatore di creazione* delle particelle.

Il prodotto degli operatori $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$, agendo sulla funzione d'onda, può soltanto moltiplicarla per una costante, lasciando invariate tutte le variabili $N_1, N_2, \ldots$: l'operatore $\hat{a}_i$ diminuisce di 1 la variabile N_i dopo di che l'operatore $\hat{a}_i^\dagger$ le restituisce il valore di partenza. Moltiplicando direttamente le matrici (64,6) e (64,7) si vede infatti che $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$ è rappresentato da una matrice diagonale con elementi uguali a N_i. Si può scrivere

$$\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i = N_i. \tag{64,9}$$

Analogamente troviamo che

$$\hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger = N_i + 1. \tag{64,10}$$

La differenza di queste espressioni dà la regola di commutazione fra gli operatori $\hat{a}_i$ e $\hat{a}_i^\dagger$:

$$\hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger - \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i = 1. \tag{64,11}$$

Per quanto riguarda gli operatori con indici diversi i e k, che agiscono su variabili diverse (N_i e N_k), essi commutano:

$$\hat{a}_i \hat{a}_k - \hat{a}_k \hat{a}_i = 0, \quad \hat{a}_i \hat{a}_k^\dagger - \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_i = 0, \quad i \neq k. \tag{64,12}$$

Partendo dalle proprietà descritte degli operatori $\hat{a}_i$ e $\hat{a}_i^\dagger$, è facile vedere che l'operatore

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_{i,k} f_{ik}^{(1)} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k \tag{64,13}$$

coincide con l'operatore (64,1). Infatti, tutti gli elementi di matrice calcolati con le formule (64,6), (64,7) coincidono con gli elementi (64,2) e (64,4). Questo risultato è di grande importanza. Nella formula (64,13) le grandezze $f_{ik}^{(1)}$ sono semplicemente numeri. In tal modo, siamo riusciti ad esprimere l'operatore ordinario agente sulle funzioni delle coordinate in forma di operatore agente sulle funzioni delle nuove variabili, ossia dei numeri di occupazione N_i.

Il risultato ottenuto si generalizza facilmente anche ad operatori di altro tipo. Sia dato

$$\hat{F}^{(2)} = \sum_{a>b} \hat{f}_{ab}^{(2)}, \tag{64,14}$$

dove $\hat{f}_{ab}^{(2)}$ è l'operatore di una grandezza fisica relativa a una coppia di particelle e agente perciò su funzioni di ξ_a e ξ_b. Calcoli analoghi mostrano che tale operatore può essere espresso mediante gli operatori $\hat{a}_i$, $\hat{a}_i^+$ nel modo seguente

$$\hat{F}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i,k,l,m} \langle ik | f^{(2)} | lm \rangle \hat{a}_i^+ \hat{a}_k^+ \hat{a}_m \hat{a}_l, \tag{64,15}$$

dove

$$\langle ik | f^{(2)} | lm \rangle = \int\int \psi_i^* (\xi_1) \psi_k^* (\xi_2) \hat{f}^{(2)} \psi_l (\xi_1) \psi_m (\xi_2) \, d\xi_1 \, d\xi_2.$$

La generalizzazione di queste formule agli operatori di qualsiasi altro tipo ($\hat{F}^{(3)} = \sum \hat{f}_{abc}^{(3)}$, ecc.), simmetrici rispetto a tutte le particelle, è evidente.

Queste formule permettono di esprimere con gli operatori $\hat{a}_i$, $\hat{a}_i^+$ anche l'hamiltoniano del sistema fisico concretamente considerato, formato da N particelle identiche interagenti. L'hamiltoniano di tale sistema è ovviamente simmetrico rispetto a tutte le particelle. Nell'approssimazione non relativistica[1]) esso non dipende dagli spin delle particelle e può essere rappresentato in forma generale nel seguente modo:

$$\hat{H} = \sum_a \hat{H}_a^{(1)} + \sum_{a>b} U^{(2)} (\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) + \sum_{a>b>c} U^{(3)} (\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c) + \ldots \tag{64,16}$$

Qui $\hat{H}_a^{(1)}$ è la parte dell'hamiltoniano dipendente dalle coordinate di una sola (a-esima) particella:

$$\hat{H}_a^{(1)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_a + U^{(1)} (\mathbf{r}_a), \tag{64,17}$$

---

[1]) In assenza di campo magnetico.

dove $U^{(1)}(\mathbf{r}_a)$ è l'energia potenziale di una sola particella in un campo esterno. Gli altri termini della (64,16) corrispondono all'energia di interazione delle particelle; sono separati l'uno dall'altro i termini dipendenti rispettivamente dalle coordinate di due, tre particelle e via di seguito.

La rappresentazione dell'hamiltoniano in questa forma permette di applicare direttamente le formule (64,13), (64,15) e formule analoghe. Quindi

$$\hat{H} = \sum_{i,k} H^{(1)}_{ik} \hat{a}^{\dagger}_i \hat{a}_k + \frac{1}{2} \sum_{i,k,l,m} \langle ik | U^{(2)} | lm \rangle \hat{a}^{\dagger}_i \hat{a}^{\dagger}_k \hat{a}_m \hat{a}^{\dagger}_l \ldots \qquad (64,18)$$

Questa è l'espressione voluta dell'hamiltoniano sotto forma di operatore agente sulle funzioni dei numeri di occupazione.

Per un sistema di particelle non interagenti nell'espressione (64,18) resta solo il primo termine:

$$\hat{H} = \sum_{i,k} H^{(1)}_{ik} \hat{a}^{\dagger}_i \hat{a}_k. \qquad (64.19)$$

Se come funzioni ψ_i si prendono le autofunzioni dell'hamiltoniano $\hat{H}^{(1)}$ di una singola particella, la matrice $H^{(1)}_{ik}$ è diagonale e i suoi elementi diagonali sono gli autovalori dell'energia della particella. In tal modo

$$\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i \hat{a}^{+}_i \hat{a}_i;$$

sostituendo all'operatore $\hat{a}_i \hat{a}^{\dagger}_i$ il suo autovalore (64,9), otteniamo per i livelli energetici del sistema l'espressione

$$E = \sum_i \varepsilon_i N_i$$

ossia un risultato banale perfettamente prevedibile.

L'apparato qui sviluppato si può rappresentare in forma piú concisa, introducendo i cosiddetti *operatori* ψ[1]):

$$\hat{\psi}(\xi) = \sum_i \psi_i(\xi) \hat{a}_i, \quad \hat{\psi}^{+}(\xi) = \sum_i \hat{\psi}^{*}_i(\xi) \hat{a}^{\dagger}_i, \qquad (64,20)$$

dove le variabili ξ sono considerate come parametri. In forza di quanto detto sopra circa gli operatori $\hat{a}_i$, $\hat{a}^{\dagger}_i$, è chiaro che l'operatore $\hat{\psi}$ diminuisce e l'operatore $\hat{\psi}^{+}$ aumenta di un'unità il numero totale di particelle nel sistema.

---

[1]) Richiamiamo l'attenzione sull'analogia fra l'espressione (64,20) e lo sviluppo $\psi = \sum a_i \psi_i$ di una funzione d'onda arbitraria secondo un sistema completo di funzioni. La (64,20) rappresenta, in un certo senso, una nuova quantizzazione di questa espressione. Di qui il nome del metodo della seconda quantizzazione.

È facile vedere che l'operatore $\hat{\psi}^+(\xi_0)$ crea una particella che si trova nel punto ξ_0. Infatti, per effetto dell'azione dell'operatore $\hat{a}_i^+$ si crea una particella nello stato con funzione d'onda $\psi_i(\xi)$. Ne segue che per effetto dell'azione dell'operatore $\psi^+(\xi_0)$ viene creata una particella nello stato con funzione d'onda

$$\sum_i \psi_i^*(\xi)\,\psi_i(\xi_0) = \delta(\xi - \xi_0)$$

(è stata applicata la formula (5,12)) cioè una particella con valori determinati delle coordinate (e dello spin)[1]).

Le regole di commutazione degli operatori ψ si ottengono immediatamente dalle regole di commutazione degli operatori $\hat{a}_i$ e $\hat{a}_i^+$:

$$\hat{\psi}(\xi)\,\hat{\psi}(\xi') - \hat{\psi}(\xi')\,\hat{\psi}(\xi) = 0, \tag{64,21}$$

$$\hat{\psi}(\xi)\,\hat{\psi}^+(\xi') - \hat{\psi}^+(\xi')\,\hat{\psi}(\xi) = \sum_i \psi_i(\xi)\,\psi_i^*(\xi') = \delta(\xi - \xi'). \tag{64.22}$$

L'operatore di seconda quantizzazione $\hat{F}^{(1)}$ si scrive mediante gli operatori ψ nella forma

$$\hat{F}^{(1)} = \int \hat{\psi}^+(\xi)\,\hat{f}^{(1)}\hat{\psi}(\xi)\,d\xi \tag{64,23}$$

(si sottintende qui che l'operatore $\hat{f}^{(1)}$ agisce in $\hat{\psi}(\xi)$ sulle funzioni dei parametri ξ). Infatti, sostituendovi $\hat{\psi}$ e $\hat{\psi}^+$ nella forma (64,20) e tenendo conto della definizione (64,3), torniamo alla formula (64,13). Analogamente, in luogo della (64,15) avremo

$$\hat{F}^{(2)} = \frac{1}{2}\int\int \hat{\psi}^+(\xi)\,\hat{\psi}^+(\xi')\,\hat{f}^{(2)}\,\hat{\psi}(\xi')\,\hat{\psi}(\xi)\,d\xi\,d\xi'. \tag{64,24}$$

In particolare, l'hamiltoniano del sistema espresso mediante gli operatori ψ si scrive nella forma

$$\hat{H} = \int \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\,\hat{\psi}^+(\xi)\,\Delta\,\hat{\psi}(\xi) + \hat{\psi}^+(\xi)\,U^{(1)}(\xi)\,\hat{\psi}(\xi) \right\} d\xi +$$
$$+ \frac{1}{2}\int\int \hat{\psi}^+(\xi)\,\psi^+(\xi')\,U^{(2)}(\xi, \xi')\,\hat{\psi}(\xi')\,\hat{\psi}(\xi)\,d\xi\,d\xi' + \ldots \tag{64,25}$$

L'operatore $\hat{\psi}^+(\xi)\,\hat{\psi}(\xi)$ costruito con gli operatori ψ, analogamente al prodotto $\psi^*\psi$ che determina la densità di probabilità che una particella si trovi nello stato con la funzione d'onda ψ, si chiama *operatore di densità* delle particelle. Quanto all'integrale

$$\hat{N} = \int \hat{\psi}^+\,\hat{\psi}\,d\xi \tag{64,26}$$

---

[1]) $\delta(\xi - \xi_0)$ sta convenzionalmente per il prodotto

$$\delta(x - x_0)\,\delta(y - y_0)\,\delta(z - z_0)\,\delta_{\sigma\sigma_0}.$$

esso funge, nell'apparato di seconda quantizzazione, da operatore del numero totale delle particelle del sistema. Infatti, sostituendo in esso gli operatori ψ nella forma (64,20) e tenendo presente le condizioni di normalizzazione e l'ortogonalità reciproca delle funzioni d'onda otteniamo $\hat{N} = \Sigma\, \hat{a}_i^+ \hat{a}_i$. Ogni termine di questa somma è l'operatore del numero di particelle nell'i-esimo stato: secondo la (64,9) i suoi autovalori sono uguali ai numeri di occupazione N_i, mentre la somma di tutti questi numeri è il numero totale delle particelle del sistema[1]).

Osserviamo infine che se il sistema è composto di bosoni di tipo diverso, nel metodo della seconda quantizzazione vanno introdotti operatori $\hat{a}$, $\hat{a}^+$ per ogni tipo di particelle. È evidente che gli operatori relativi a tipi diversi di particelle commutano fra loro.

§ 65. *Seconda quantizzazione. Caso della statistica di Fermi*

Tutta la parte di principio del metodo della seconda quantizzazione resta immutata per i sistemi costituiti di fermioni identici. Invece le formule specifiche per gli elementi di matrice delle grandezze e per gli operatori $\hat{a}_i$, ovviamente cambiano.

La funzione d'onda $\Psi_{N_1 N_2 \ldots}$ assume ora la forma (61,5). Data l'antisimmetria di questa funzione, si pone anzitutto la questione sulla scelta del suo segno. Nel caso della statistica di *Bose* questa questione non è stata posta, perché data la simmetria della funzione d'onda, il suo segno, una volta scelto, si conservava per tutte le permutazioni delle particelle. Per rendere determinato il segno della funzione (61,5), conveniamo di stabilirlo come segue. Numeriamo una volta per tutti i vari stati ψ_i con numeri successivi, e quindi riempiamo le righe del determinante (61,5) in modo tale che si abbia

$$p_1 < p_2 < p_3 < \ldots < p_N, \tag{65,1}$$

mentre nelle colonne figurano funzioni delle differenti variabili nell'ordine $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N$. Tra i numeri $p_1, p_2, \ldots$ non ve ne sono uguali, perché, se cosí fosse il determinante si annullerebbe. In altre parole, i numeri di occupazione N_i possono avere solo i valori: 1 o 0.

Consideriamo ancora un operatore della forma (64,1); $\hat{F}^{(1)} = \sum \hat{f}_a^{(1)}$. Per le stesse ragioni esposte nel § 64, i suoi elementi di matrice saranno differenti da zero solo per transizioni senza cambiamento di tutti i numeri di occupazione e per transizioni in cui uno di essi (N_i) diminuisce di un'unità (da uno diventando zero) e l'altro (N_k)

---

[1]) Per sistemi con numero dato di particelle queste affermazioni (cosí come le proprietà dell'hamiltoniano di un sistema di particelle libere (64,19)) sono banali. La loro generalizzazione nella teoria relativistica conduce, però, a dei risultati nuovi e tutt'altro che banali (cfr. vol. IV, § 11).

aumenta di un'unità (da zero diventando uno). Si trova facilmente che per $i < k$

$$\langle 1_i, 0_k | F^{(1)} | 0_i, 1_k \rangle = f_{ik}^{(1)} (-1)^{\Sigma(i+1, k-1)}. \tag{65,2}$$

Qui con 0_i, 1_i sono indicati i valori $N_i = 0$, $N_i = 1$ mentre il simbolo $\sum (k, l)$ esprime la somma dei numeri di occupazione di tutti gli stati dal k-esimo al l-esimo[1]):

$$\sum (k, l) = \sum_{n=k}^{l} N_n.$$

Per gli elementi diagonali si ottiene invece la formula precedente (64,4)

$$\overline{F^{(1)}} = \sum_i f_{ii}^{(1)} N_i. \tag{65,3}$$

Perché l'operatore $\hat{F}^{(1)}$ possa essere rappresentato nella forma (64,13), gli operatori $\hat{a}_i$ devono essere determinati come matrici con elementi:

$$\langle 0_i | a_i | 1_i \rangle = \langle 1_i | a_i^\dagger | 0_i \rangle = (-1)^{\Sigma(1, i-1)}. \tag{65,4}$$

Moltiplicando queste matrici, troviamo (per $k > i$)

$$\langle 1_i, 0_k | a_i^\dagger a_k | 0_i, 1_k \rangle = \langle 1_i, 0_k | a_i^\dagger | 0_i, 0_k \rangle \langle 0_i, 0_k | a_k | 0_i, 1_k \rangle =$$
$$= (-1)^{\Sigma(1, i-1)} (-1)^{\Sigma(1, i-1) + \Sigma(i+1, k-1)}$$

ossia

$$\langle 1_i, 0_k | a_i^\dagger a_k | 0_i, 1_k \rangle = (-1)^{\Sigma(i+1, k-1)}. \tag{65,5}$$

Se invece $i = k$, la matrice $\hat{a}_i^\dagger a_i$ è diagonale e i suoi elementi sono uguali all'unità per $N_i = 1$ e a zero per $N_i = 0$; questo si può scrivere nella forma

$$\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i = N_i. \tag{65,6}$$

Sostituendo queste espressioni nella (64,13), otteniamo effettivamente la (65,2) e la (65,3).

Moltiplicando $\hat{a}_i^\dagger$ e $\hat{a}_k$ nell'ordine inverso, avremo

$$\langle 1_i, 0_k | a_k a_i^\dagger | 0_i, 1_k \rangle = \langle 1_i, 0_k | a_k | 1_i, 1_k \rangle \langle 1_i, 1_k | a_i^\dagger | 0_i, 1_k \rangle =$$
$$= (-1)^{\Sigma(1, i-1) + \Sigma(i+1, k-1) + \Sigma(1, i-1) + 1}$$

ovvero

$$\langle 1_i, 0_k | a_k a_i^\dagger | 0_i, 1_k \rangle = -(-1)^{\Sigma(i+1, k-1)}. \tag{65,7}$$

---

[1]) Per $i > k$ nell'esponente della (65,2) occorre scrivere $\sum (k+1, i-1)$. Per $i = k \pm 1$ queste somme vanno sostituite da zeri.

Confrontando la (65,7) con la (65,5), vediamo che queste grandezze sono opposte in segno, cosicché

$$\hat{a}_i^+\hat{a}_k + \hat{a}_k\hat{a}_i^+ = 0, \quad i \neq k.$$

Per la matrice diagonale $\hat{a}_i\hat{a}_i^+$ troviamo

$$\hat{a}_i\hat{a}_i^+ = 1 - N_i. \tag{65,8}$$

Sommando con la (65,6), otteniamo

$$\hat{a}_i\hat{a}_i^+ + \hat{a}_i^+\hat{a}_i = 1.$$

Ambedue le uguaglianze ottenute si possono scrivere nella forma compatta

$$\hat{a}_i\hat{a}_k^+ + \hat{a}_k^+\hat{a}_i = \delta_{ik}. \tag{65,9}$$

Eseguendo calcoli analoghi, per i prodotti di $\hat{a}_i$, $\hat{a}_k$ otteniamo le relazioni

$$\hat{a}_i\hat{a}_k + \hat{a}_k\hat{a}_i = 0 \tag{65,10}$$

(in particolare, $\hat{a}_i\hat{a}_i = 0$).

Vediamo dunque che gli operatori $\hat{a}_i$ e $\hat{a}_k$ (o $\hat{a}_k^+$) con $i \neq k$ anticommutano, mentre nel caso della statistica di Bose essi commutavano l'uno con l'altro. Questa differenza è del tutto naturale. Nel caso della statistica di Bose gli operatori $\hat{a}_i$ e $\hat{a}_k$ erano assolutamente indipendenti; ciascuno degli operatori $\hat{a}_i$ agiva su una sola variabile N_i e il risultato di questa azione non dipendeva dai valori degli altri numeri di occupazione. Nel caso della statistica di Fermi, invece, il risultato dell'azione dell'operatore $\hat{a}_i$ dipende non solo dal numero N_i stesso, ma anche dai numeri di occupazione di tutti gli stati precedenti, come è chiaro dalla definizione (65,4). Quindi l'azione dei diversi operatori $\hat{a}_i$, $\hat{a}_k$ non può essere considerata come indipendente.

Dopo aver determinato cosí le proprietà degli operatori $\hat{a}_i$, $\hat{a}_i^+$, tutte le altre formule (64,13)-(64,18) restano completamente valide. Restano valide anche le formule (64,23)-(64,25) che esprimono gli operatori di grandezze fisiche mediante gli operatori ψ determinati dalla (64,20). Quanto alle regole di commutazione (64,21) e (64,22), esse vengono sostituite ora dalle uguaglianze

$$\hat{\psi}^+(\xi')\hat{\psi}(\xi) + \hat{\psi}(\xi)\hat{\psi}^+(\xi') = \delta(\xi - \xi'), \tag{65,11}$$

$$\hat{\psi}(\xi')\hat{\psi}(\xi) + \hat{\psi}(\xi)\hat{\psi}(\xi') = 0. \tag{65,12}$$

Se il sistema è composto da particelle diverse, per ogni tipo di particelle devono essere introdotti i relativi operatori di seconda quan-

tizzazione (come è stato già notato alla fine del paragrafo precedente). Gli operatori relativi a bosoni e a fermioni commutano fra loro. Per quanto riguarda gli operatori relativi a fermioni diversi, si può formalmente ammettere, nel limite della teoria non relativistica, che essi siano o commutativi o anticommutativi; in ambedue le ipotesi, l'applicazione del metodo della seconda quantizzazione porta agli stessi risultati.

Tenendo però presente le successive applicazioni nella teoria relativistica in cui sono possibili le trasformazioni di particelle diverse fra di loro, dobbiamo considerare come anticommutativi gli operatori di creazione e di annichilazione di fermioni diversi. Questa circostanza diventa evidente se come particelle « diverse » sono considerati due stati interni diversi di una stessa particella composta.

Capitolo X

L'ATOMO

§ 66. *Livelli energetici dell'atomo*

Nell'approssimazione non relativistica, gli stati stazionari dell'atomo sono determinati dall'equazione di Schrödinger per il sistema di elettroni sottoposti al campo coulombiano del nucleo ed interagenti elettricamente l'uno con l'altro; in questa equazione non compaiono gli operatori di spin degli elettroni. Come sappiamo, per un sistema di particelle in un campo esterno a simmetria centrale si conserva il momento angolare orbitale totale L, nonché la parità degli stati. Quindi ogni stato stazionario dell'atomo sarà caratterizzato da un valore determinato del momento L e dalla sua parità. Inoltre, le funzioni d'onda orbitali relative agli stati stazionari di un sistema di particelle identiche hanno una simmetria determinata rispetto alle permutazioni.

Abbiamo visto nel § 63 che per un sistema di elettroni ad ogni determinato tipo di simmetria rispetto alle permutazioni (cioè a un determinato schema di Young) corrisponde un valore determinato dello spin totale del sistema. Quindi ogni stato stazionario dell'atomo sarà caratterizzato anche dallo spin totale S degli elettroni.

Il livello energetico con valori di S e L dati è degenere rispetto alle diverse direzioni possibili dei vettori **S** e **L** nello spazio. L'ordine di degenerazione secondo le direzioni di **L** ed **S** è uguale a $2L + 1$ e a $2S + 1$, rispettivamente. In totale, l'ordine di degenerazione di un livello con L ed S dati è uguale quindi al prodotto $(2L + 1)(2S + 1)$.

In realtà, però, nell'interazione elettromagnetica fra gli elettroni esistono sempre effetti relativistici dipendenti dai loro spin. Essa ha come risultato il fatto che l'energia dell'atomo risulta dipendente non soltanto dal valore dei vettori **L** e **S**, ma anche dalla loro mutua disposizione. In termini precisi, se si tiene conto delle interazioni relativistiche, il momento orbitale **L** e lo spin **S** dell'atomo non si conservano piú separatamente. Resta valida solo la legge di conservazione del momento angolare totale $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ che è una legge esatta universale che deriva dall'isotropia dello spazio per un sistema chiu-

so. Quindi i livelli energetici esatti devono essere caratterizzati da valori J del momento angolare totale.

Tuttavia, se questi effetti relativistici sono sufficientemente piccoli (come avviene spesso), possono essere considerati come perturbazioni. Sotto l'azione di questa perturbazione un livello degenere con L e S dati si « separa » in piú livelli diversi (vicini l'uno all'altro) che si differenziano per il valore del momento angolare totale J.

Questi livelli sono determinati (in prima approssimazione) dall'equazione secolare corrispondente (§ 39), e le loro funzioni d'onda (all'ordine zero) sono combinazioni lineari determinate delle funzioni d'onda del livello iniziale degenere con L e S dati.

Di conseguenza, in questa approssimazione si può, come precedentemente, considerare ancora che i moduli del momento angolare orbitale e dello spin (ma non le loro direzioni) si conservano e caratterizzare i livelli anche con i valori di L e S.

Cosí, gli effetti relativistici portano alla separazione del livello con i valori di L e S dati in una serie di livelli con diversi valori di J. Questa separazione si chiama *struttura fine* (o *separazione in multipletto*) del livello. Come sappiamo, J prende i valori da $L + S$ a $|L - S|$; quindi il livello con L e S dati si separa in $2S + 1$ (se $L > S$) o in $2L + 1$ (se $L < S$) livelli diversi. Ciascuno di questi livelli resta degenere secondo le direzioni del vettore **J**; l'ordine di questa degenerazione è uguale a $2J + 1$. È facile verificare che la somma dei numeri $2J + 1$ con tutti i valori possibili di J è uguale, come doveva essere, a $(2L + 1)(2S + 1)$.

I livelli energetici atomici (detti anche *termini spettrali* degli atomi) si indicano di solito con simboli analoghi a quelli che si usano per gli stati delle singole particelle con valori determinati del momento angolare (§ 32). Precisamente, gli stati con diversi valori del momento angolare orbitale totale L vengono indicati con le lettere maiuscole con la corrispondenza seguente:

$$\begin{array}{lcccccccccccc} L = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 & \ldots \\ & S & P & D & F & G & H & I & K & L & M & N & \ldots \end{array}$$

In alto a sinistra di questo simbolo si indica il numero $2S + 1$, detto *molteplicità* del termine (occorre però tener presente che questo numero coincide con il numero delle componenti della struttura fine del livello soltanto per $L \geqslant S$)[1]. In basso a destra si indica il valore del momento angolare totale J. Cosí, i simboli ${}^2P_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$ indicano rispettivamente i livelli con $L = 1$, $S = 1/2$, $J = 1/2$, $3/2$.

---

[1]) Quando $2S + 1 = 1, 2, 3, \ldots$ si parla allora di livelli di singoletto, di doppietto, di tripletto.

§ 67. *Stati degli elettroni nell'atomo*

Un atomo con piú di un elettrone rappresenta un sistema composto formato da elettroni interagenti che si muovono nel campo del nucleo. Per un sistema simile si possono, rigorosamente parlando, considerare solo gli stati dell'intero sistema. Ciònonostante, risulta possibile introdurre in un atomo, con buona approssimazione, il concetto di stato di ciascun elettrone preso separatamente come stato stazionario del moto dell'elettrone nel campo efficace a simmetria centrale creato dal nucleo e da tutti gli altri elettroni. In generale, questi campi sono diversi per i diversi elettroni dell'atomo ed, inoltre, devono essere determinati tutti contemporaneamente, perché ciascuno di essi dipende dagli stati di tutti gli altri elettroni. Tale campo è detto *autocompatibile*.

Poiché il campo autocompatibile è a simmetria centrale, ogni stato dell'elettrone è caratterizzato da un valore determinato del suo momento orbitale l. Gli stati di un elettrone singolo per un dato l sono numerati (in ordine crescente con l'energia) con *il numero quantico principale* n che prende i valori $n = l + 1,\ l + 2,\ \ldots$; tale scelta dell'ordine di numerazione è stabilita in accordo con quella adottata per l'atomo d'idrogeno. Ma l'aumento successivo dei livelli energetici con l diversi negli atomi composti differisce, in generale, dall'aumento che si verifica nell'atomo di idrogeno. In quest'ultimo l'energia non dipende, in generale, da l, cosicché gli stati con n maggiori hanno sempre energia maggiore. Negli atomi composti, il livello con $n = 5$, $l = 0$, per esempio, risulta piú basso del livello con $n = 4$, $l = 2$ (vedremo questo, piú dettagliatamente nel § 73).

Si è soliti indicare gli stati di singoli elettroni con diversi n ed l con un simbolo formato da una cifra che dà il valore del numero quantico principale e da una lettera che dà il valore di l[1]). Per esempio, $4d$ indica lo stato con $n = 4$, $l = 2$. La descrizione totale degli stati dell'atomo richiede che accanto all'indicazione dei valori totali di L, S, J siano enumerati anche gli stati di tutti gli elettroni. Cosí, il simbolo $1s\,2p\ {}^3P_0$ indica lo stato dell'atomo di elio in cui $L = 1$, $S = 1$, $J = 0$ e i due elettroni si trovano negli stati $1s$ e $2p$. Se alcuni elettroni si trovano negli stati con l ed n identici, questo fatto si usa esprimere, per brevità, con un indice superiore; cosí, $3p^2$ indica due elettroni nello stato $3p$. La distribuzione degli elettroni nell'atomo secondo gli stati con i vari l e n è chiamata *configurazione elettronica*.

Per l ed n dati, l'elettrone può avere diversi valori delle proiezioni del momento orbitale (m) e dello spin (σ) sull'asse z. Per l dato il numero m prende $2l + 1$ valori, mentre per σ sono possibili in tutto

---

[1]) È usata anche un'altra terminologia secondo la quale degli elettroni con numeri quantici principali $n = 1, 2, 3, \ldots$ si dice che sono elettroni dello strato, rispettivamente, K—, L—, M—, ... (vedi § 74).

due valori: $\pm 1/2$. Quindi ci sono in tutto $2(2l+1)$ diversi stati con n ed l identici; tali stati sono detti *equivalenti*. Secondo il principio di Pauli, in ciascuno di questi stati si può trovare un elettrone. In tal modo, nell'atomo possono avere contemporaneamente gli stessi n ed l non piú di $2(2l+1)$ elettroni. L'insieme degli elettroni che occupano tutti gli stati con n ed l dati si chiama *strato chiuso* del tipo dato.

La differenza nell'energia dei livelli atomici con diversi L, S per una stessa configurazione elettronica[1]) è dovuta all'interazione elettrostatica degli elettroni. Le differenze di queste energie in generale sono relativamente piccole: il piú delle volte sono inferiori alle distanze fra i livelli con configurazioni diverse. Per quanto concerne la mutua disposizione dei livelli con una stessa configurazione, ma con L, S diversi, esiste la regola empirica seguente (*regola di F. Hund*, 1925).

Possiede energia minore il termine che, per la configurazione elettronica data, ha il valore piú grande possibile di S e il valore piú grande di L (compatibile con questo S[2]).

Mostriamo come si possono trovare i termini atomici possibili per una configurazione elettronica data. Se gli elettroni non sono equivalenti, i valori possibili di L e di S sono determinati direttamente secondo la regola di addizione dei momenti. Per esempio, per la configurazione np, $n'p$ (con diversi n, n') il momento totale L può avere i valori 2, 1, 0 e lo spin totale può essere $S = 0, 1$; combinando l'uno con l'altro, otteniamo i termini $^{1,3}S$, $^{1,3}P$, $^{1,3}D$.

Se si ha a che fare con elettroni equivalenti, compaiono delle restrizioni imposte dal principio di Pauli. Consideriamo, ad esempio, una configurazione di tre elettroni p equivalenti. Per $l = 1$ (stato p) la proiezione m del momento angolare orbitale può prendere i valori $m = 1, 0, -1$, cosicché si possono avere sei stati con le seguenti coppie di numeri m, σ:

a)	1,	1/2	b)	0,	1/2,	c)	−1,	1/2,
a')	1,	−1/2,	b')	0,	−1/2,	c')	−1,	−1/2.

I tre elettroni possono occupare, ciascuno, uno di questi tre stati. Come risultato si ottengono stati dell'atomo con i seguenti valori

---

[1]) Prescindiamo dalla struttura fine di ciascun livello di multipletto.

[2]) La condizione che S sia il piú grande può essere giustificata come segue. Consideriamo ad esempio un sistema di due elettroni. Si può avere in questo caso $S = 0$ oppure $S = 1$, allo spin 1 corrispondendo una funzione d'onda orbitale antisimmetrica $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Per $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, tale funzione si annulla; in altre parole, nello stato con $S = 1$ la probabilità di trovare i due elettroni l'uno vicino all'altro è piccola. Il risultato è che la loro repulsione elettrostatica risulta relativamente minore e, di conseguenza, è minore anche l'energia. In modo analogo, nel caso di un sistema di piú elettroni, allo spin piú grande corrisponde la funzione d'onda orbitale « piú antisimmetrica ».

delle proiezioni $M_L = \sum m$, $M_S = \sum \sigma$ del momento angolare orbitale totale e dello spin:

$$\begin{array}{rrrrrrrrr} a+a'+b) & 2, & 1/2, & a+a'+c) & 1, & 1/2, & a+b+c) & 0, & 3/2, \\ & & & a+b+b') & 1, & 1/2, & a+b+c') & 0, & 1/2, \\ & & & & & & a+b'+c) & 0, & 1/2, \\ & & & & & & a'+b+c) & 0, & 1/2 \end{array}$$

(si possono omettere gli stati con M_L, M_S negativi, poiché non danno niente di nuovo). L'esistenza dello stato con $M_L = 2$, $M_S = 1/2$ mostra che deve figurare il termine ^2D; a questo termine devono corrispondere anche gli stati con (1, 1/2), (0, 1/2). Resta ancora un altro stato con (1, 1/2), cosicché deve figurare il termine ^2P, a cui corrisponde anche uno degli stati con (0, 1/2). Infine, restano ancora gli stati (0, 3/2) e (0, 1/2) che corrispondono al termine ^4S. In tal modo, per una configurazione di tre elettroni p equivalenti si può avere un solo termine dei tipi ^2D, ^2P, ^4S, rispettivamente.

Tabella 1

Termini possibili per le configurazioni di elettroni equivalenti

p, p^5,	^2P		
p^2, p^4,	^1SD	^3P	
p^3	^2PD	^4S	
d, d^9	^2D		
d^2, d^8	^1SDG	^3PF	
d^3, d^7	^2PDFGH	^4PF	
	2		
d^4, d^6	^1SDFGI	^3PDFGH	^5D
	2 2 2	2 2	
d^5	$^2SPDFGHI$	^4PDFG	^6S
	3 2 2		

Nella tabella 1 sono enumerati i termini possibili per diverse configurazioni di elettroni p e d equivalenti. I numeri sotto i simboli dei termini indicano il numero dei termini del tipo dato esistenti per la configurazione data se questo numero è maggiore di uno. Per la configurazione con il numero massimo di elettroni equivalenti (s^2, p^6, d^{10}, . . .) il termine è sempre ^1S. Notiamo la coincidenza del carattere dei termini corrispondenti a configurazioni di cui una ha tanti elettroni quanti mancano all'altra per riempire lo strato. È una conseguenza evidente del fatto che l'assenza di un elettrone nello strato può essere considerata come *lacuna* il cui stato è caratterizzato dagli stessi numeri quantici dello stato dell'elettrone assente.

Nell'applicare la regola di Hund per determinare il termine normale dell'atomo conoscendo la configurazione elettronica, occorre considerare soltanto lo strato incompleto, poiché i momenti angolari degli elettroni negli strati completi si compensano a vicenda. Supponiamo, ad esempio, che fuori degli strati completi l'atomo abbia quattro elettroni d. Il numero quantico magnetico dell'elettrone d può prendere cinque valori: 0, ± 1, ± 2. Quindi tutti e quattro gli elettroni possono avere la stessa proiezione di spin $\sigma = 1/2$, cosicché lo spin totale massimo possibile è $S = 2$. Ora dobbiamo attribuire agli elettroni diversi valori del numero m che danno il valore massimo $M_L = \sum m$; questi valori sono 2, 1, 0 -1, cosicché $M_L = 2$. Questo significa che il massimo valore possibile di L per $S = 2$ è uguale a 2 (il termine ^5D).

PROBLEMA

Determinare le funzioni d'onda orbitali degli stati possibili di un sistema di tre elettroni p equivalenti.

Soluzione. Nello stato ^4S le proiezioni dello spin σ di tutti gli elettroni sono uguali e i valori di m sono quindi diversi. La funzione d'onda è data da un determinante del tipo (61,5) costituito dalle funzioni ψ_0, ψ_1, ψ_{-1} (l'indice dà il valore di m).

Per il termine ^2D consideriamo lo stato con il valore piú grande possibile $M_L = 2$. Due delle proiezioni di m devono allora essere uguali a 1 e una a 0. Supponiamo che gli elettroni 2, 3 abbiano $\sigma = +1/2$, e l'elettrone 1 abbia $\sigma = -1/2$ (in accordo con il fatto che lo spin totale $S = 1/2$). La funzione d'onda orbitale corrispondente che ha la simmetria richiesta, è

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(1) [\psi_0(2) \psi_1(3) - \psi_0(3) \psi_1(2)]$$

(la cifra nell'argomento della funzione indica il numero dell'elettrone al quale si riferisce).

Per il termine ^2P consideriamo lo stato con $M_L = 1$ e con gli stessi valori, come sopra, delle proiezioni degli spin degli elettroni. Questo stato si può realizzare con due scelte di valori di m, cosicché la funzione d'onda orbitale è data dalla combinazione lineare

$$\psi = a\psi_{-111} + b\psi_{100},$$
$$\psi_{-111} = \psi_1(1) [\psi_{-1}(2) \psi_1(3) - \psi_{-1}(3) \psi_1(2)],$$
$$\psi_{100} = \psi_0(1) [\psi_1(2) \psi_0(3) - \psi_1(3) \psi_0(2)].$$

Per determinare i coefficienti, usiamo la relazione

$$\hat{L}_+ \psi = (\hat{l}_+^{(1)} + \hat{l}_+^{(2)} + \hat{l}_+^{(3)}) \psi = 0,$$

che deve essere soddisfatta dalla funzione d'onda con $M_L = L$ (vedi la (27,8)). Con gli elementi di matrice (27,12) troviamo che

$$\hat{l}_+ \psi_1 = 0, \quad \hat{l}_+ \psi_{-1} = \sqrt{2}\, \psi_0, \quad \hat{l}_+ \psi_0 = \sqrt{2}\, \psi_1$$

e poi

$$\hat{L}_+\psi = \sqrt{2}\,(a-b)\,\psi_{011} = 0$$

Da cui $a - b = 0$; tenendo conto anche della condizione di normalizzazione, abbiamo $a = b = 1/2$.

Le funzioni d'onda degli stati con $M_L < L$ si ottengono dalle funzioni trovate agendo su di esse con l'operatore $\hat{L}_-$.

§ 68. *Livelli energetici idrogenoidi*

L'unico atomo per cui l'equazione di Schrödinger può essere risolta esattamente è il piú semplice di tutti: l'atomo d'idrogeno. I livelli energetici dell'atomo di idrogeno, cosí come degli ioni He^+, Li^{++}, . . ., contenenti un solo elettrone sono dati dalla formula di Bohr (36,10):

$$E = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2\left(1+\frac{m}{M}\right)}\cdot\frac{1}{n^2}. \qquad (68,1)$$

Qui Ze è la carica del nucleo, M la massa del nucleo, m la massa dell'elettrone. Notiamo che la dipendenza dalla massa del nucleo è molto piccola.

La formula (68,1) non tiene conto di alcun effetto relativistico. In questa approssimazione, si ha una degenerazione addizionale (*accidentale*) specifica per l'atomo d'idrogeno di cui si è già detto nel § 36: per un dato numero quantico principale n l'energia non dipende dal momento angolare orbitale l.

Negli altri atomi esistono stati le cui proprietà sono simili a quelle dell'idrogeno. Si tratta degli stati fortemente eccitati in cui uno degli elettroni possiede un numero quantico principale molto grande e si trova quindi a grandi distanze dal nucleo. Il moto di tale elettrone si può considerare, con una certa approssimazione, come moto nel campo coulombiano del *resto dell'atomo* con carica efficace uguale ad uno. I valori dei livelli energetici cosí ottenuti risultano, però, troppo imprecisi e occorre introdurre in essi una correzione che tenga conto della deviazione del campo a piccole distanze rispetto ad un andamento puramente coulombiano. Il carattere di questa correzione si ricava facilmente dalle considerazioni seguenti.

Dato che gli stati con numeri quantici sono molto grandi, i livelli energetici si possono determinare con la regola di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld (48,6). Della deviazione del campo dall'andamento coulombiano a piccole distanze (rispetto al « raggio dell'orbita ») dal nucleo si può formalmente tener conto come di una variazione nella condizione al contorno imposta alla funzione d'onda per $r = 0$. In tal modo varia la costante γ nelle condizioni di quantizzazione del moto radiale. Poiché per il resto questa condizione rimane immutata, possiamo concludere che per i livelli energetici si otterrà un'espressione che differisce da quella per

l'atomo di idrogeno per la sostituzione del numero quantico radiale o, ciò che è lo stesso, del numero quantico principale n con il valore $n + \Delta_l$, dove Δ_l è una costante (detta *correzione di Rydberg*):

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{(n+\Delta_l)^2}. \qquad (68,2)$$

La correzione di Rydberg non dipende (per la sua stessa definizione) da n, ma è ovviamente funzione del numero quantico azimutale l dell'elettrone eccitato (che abbiamo apposto a Δ come indice), cosí come dai momenti L ed S di tutto l'atomo. Per L ed S dati Δ_l decresce rapidamente all'aumentare di l. Quanto piú grande è l, tanto minore è il tempo che l'elettrone «passa» in prossimità del nucleo e, di conseguenza, i livelli energetici devono avvicinarsi sempre di piú ai livelli energetici dell'idrogeno[1]).

PROBLEMA

Trovare l'espressione asintotica della funzione d'onda dello stato idrogenoide s di un elettrone a grandi distanze dal resto atomico.

Soluzione. A grandi distanze dove il campo è $U = -1/r$ (in unità atomiche), la funzione cercata $\psi(r)$ soddisfa l'equazione di Schrödinger

$$\psi'' + \frac{2}{r}\psi' - \varkappa^2\psi + \frac{2}{r}\psi = 0,$$

dove $\varkappa = \sqrt{2\,|E|}$. Cerchiamo la soluzione nella forma $\psi = \text{costante}\cdot r^{\nu}e^{-\varkappa r}$; trascurando ne l'equazione i termini che decrescono piú rapidamente di ψ/r, troviamo

$$\psi = \text{costante}\cdot r^{\frac{1}{\varkappa}-1}e^{-\varkappa r}$$

§ 69. *Campo autocompatibile*

L'equazione di Schrödinger per gli atomi contenenti piú di un elettrone non si può risolvere neanche numericamente. Da questo punto di vista assumono grande importanza i metodi approssimati per il calcolo delle energie e delle funzioni d'onda degli stati stazionari degli atomi. Il piú importante di questi metodi è il cosiddetto metodo del campo autocompatibile. L'idea che informa questo metodo

---

[1]) A titolo d'illustrazione diamo i valori empirici della correzione di Rydberg per gli stati fortemente eccitati dell'atomo di elio. Lo spin totale dell'atomo di elio può prendere i valori $S = 0, 1$, e il momento angolare orbitale totale L coincide negli stati in considerazione con il momento angolare l dell'elettrone eccitato (il secondo elettrone si trova nello stato $1s$). Le correzioni di Rydberg sono: per $S = 0$

$$\Delta_0 = -0{,}140,\ \Delta_1 = +0{,}012,\ \Delta_2 = -0{,}0022,$$

e per $S = 1$

$$\Delta_0 = -0{,}296,\ \Delta_1 = -0{,}068,\ \Delta_2 = -0\ 0029.$$

consiste nel considerare ogni elettrone nell'atomo soggetto al *campo autocompatibile* creato dal nucleo e da tutti gli altri elettroni.

Consideriamo a titolo d'esempio l'atomo di elio limitandoci a quei termini in cui i due elettroni si trovano negli stati s (con n identici o diversi); gli stati dell'intero atomo saranno allora stati S. Siano $\psi_1(r_1)$ e $\psi_2(r_2)$ le funzioni d'onda degli elettroni; negli stati s esse sono solo funzioni delle distanze r_1, r_2 degli elettroni dai nuclei. La funzione d'onda $\psi(r_1, r_2)$ dell'intero atomo sarà rappresentata dal prodotto simmetrizzato

$$\psi = \psi_1(r_1)\,\psi_2(r_2) + \psi_1(r_2)\,\psi_2(r_1) \tag{69,1}$$

o dal prodotto antisimmetrizzato

$$\psi = \psi_1(r_1)\,\psi_2(r_2) - \psi_1(r_2)\,\psi_2(r_1) \tag{69,2}$$

delle due funzioni a seconda che consideriamo stati con spin totale $S = 0$ o $S = 1$[1]). Considereremo il secondo di questi prodotti; le funzioni ψ_1 e ψ_2 si possono allora ritenere mutuamente ortogonali [2]).

Proponiamoci di determinare una funzione della forma (69,2), in modo tale che rappresenti la migliore approssimazione della vera funzione d'onda dell'atomo. È naturale a questo scopo partire dal principio variazionale, lasciandovi in competizione soltanto le funzioni della forma (69,2) (il metodo esposto è stato suggerito da *V. A. Fok*, 1930).

Come sappiamo, l'equazione di Schrödinger può essere ottenuta dal principio variazionale

$$\int\int \psi^* \hat{H} \psi \, dV_1 \, dV_2 = \text{minimo}$$

con la condizione supplementare

$$\int\int |\psi|^2 \, dV_1 \, dV_2 = 1$$

(l'integrazione è estesa alle coordinate dei due elettroni dell'atomo di elio). La variazione conduce all'equazione

$$\int\int \delta\psi^* (\hat{H} - E)\, \psi \, dV_1 \, dV_2 = 0, \tag{69,3}$$

da cui, per una variazione arbitraria della funzione d'onda ψ, si ottiene l'equazione di Schrödinger usuale. Nel metodo del campo

---

[1]) Gli stati dell'atomo di elio con $S = 0$ si è soliti chiamarli stati di *paraelio* e quelli con $S = 1$ stati di *ortoelio*.

[2]) Le funzioni d'onda ψ_1, ψ_2, ... dei diversi stati dell'elettrone, che si ottengono con il metodo del campo autocompatibile, non sono, in generale, mutuamente ortogonali, poiché sono soluzioni non di una stessa equazione ma di equazioni diverse. Tuttavia, si può nella (69,2), senza cambiare la funzione ψ dell'intero atomo, sostituire ψ_2 con $\psi_2' = \psi_2 + \text{costante} \cdot \psi_1$; scegliendo in modo appropriato la costante, si può sempre ottenere che ψ_1 e ψ_2' siano mutuamente ortogonali

autocompatibile, nella (69,3) si sostituisce l'espressione (69,2) per ψ e si fanno variare le funzioni ψ_1 e ψ_2 separatamente. In altre parole, si cerca un valore estremale dell'integrale relativamente alle funzioni ψ della forma (69,2); come risultato, si ottiene ovviamente un autovalore inesatto dell'energia e una funzione d'onda inesatta la quale, però, è la migliore fra tutte le funzioni cosí rappresentate.

L'hamiltoniano dell'atomo di elio ha la forma[1])

$$\hat{H}=\hat{H}_1+\hat{H}_2+\frac{1}{r_{12}}, \quad \hat{H}_1=-\frac{1}{2}\Delta_1-\frac{2}{r_1} \tag{69,4}$$

(r_{12} è la distanza fra gli elettroni). Sostituendo la (69,2) nella (69,3), facendo variare ed annullando i coefficienti di $\delta\psi_1$ e $\delta\psi_2$ nell'espressione integranda, si ottengono facilmente le seguenti equazioni:

$$\begin{gathered}\left[\frac{1}{2}\Delta+\frac{2}{r}+E-H_{22}-G_{22}(r)\right]\psi_1(r)+[H_{12}+G_{12}(r)]\,\psi_2(r)=0,\\ \left[\frac{1}{2}\Delta+\frac{2}{r}+E-H_{11}-G_{11}(r)\right]\psi_2(r)+[H_{12}+G_{12}(r)]\,\psi_1(r)=0,\end{gathered} \tag{69,5}$$

dove

$$G_{ab}(r_1)=\int\frac{\psi_a(r_2)\,\psi_b(r_2)}{r_{12}}\,dV_2, \tag{69,6}$$

$$H_{ab}=\int\psi_a\left(-\frac{1}{2}\Delta-\frac{2}{r}\right)\psi_b\,dV, \quad a,\ b=1,\ 2.$$

Queste sono le equazioni finali cui conduce il metodo del campo autocompatibile; la loro soluzione è possibile ovviamente solo con il calcolo numerico[2]).

Analogamente si procede per la deduzione delle equazioni in casi piú complessi. La funzione d'onda dell'atomo da sostituire nell'integrale del principio variazionale è costituita da combinazione lineare di prodotti delle funzioni d'onda dei singoli elettroni. Questa combinazione lineare deve essere scelta in modo tale che, in primo luogo, la sua simmetria rispetto alla permutazione corrisponda allo spin totale S dello stato considerato dell'atomo e che, in secondo luogo corrisponda al valore dato del momento angolare orbitale totale L dell'atomo[3]).

---

[1]) In questo paragrafo e nei problemi che seguono facciamo uso di unità atomiche.

[2]) Il confronto dei livelli energetici di atomi leggeri, calcolati con il metodo del campo autocompatibile, con i dati spettroscopici permette di stimare la precisione del metodo intorno al 5% (e in certi casi si ottiene una precisione ancora maggiore). Per gli atomi composti, l'errore può risultare, però, comparabile con gli intervalli tra i livelli vicini e dare come risultato una successione dei livelli inesatta.

[3]) Per i metodi generali di costruzione delle funzioni d'onda per un sistema di elettroni nel campo centrale vedi il libro di *I. G. Kaplan* citato nella nota alla pag. 282.

Usando nel principio variazionale una funzione d'onda dotata della simmetria richiesta rispetto alle permutazioni teniamo con ciò conto dell'interazione di scambio degli elettroni nell'atomo. Equazioni piú semplici (ma che conducono a risultati meno precisi) si ottengono se si trascura l'interazione di scambio, nonché la dipendenza dell'energia dell'atomo da L per una configurazione elettronica data (*D. R. Hartree*, 1928). Considerando ancora, a titolo d'esempio, l'atomo di elio, possiamo scrivere allora le equazioni per le funzioni d'onda degli elettroni direttamente nella forma delle equazioni di Schrödinger usuali

$$\left[\frac{1}{2}\Delta_a + E_a - V_a(r_a)\right]\psi_a(r_a) = 0, \quad a = 1,\ 2, \tag{69,7}$$

dove V_a è l'energia potenziale di un elettrone che si muove nel campo del nucleo e nel campo della carica distribuita del secondo elettrone:

$$V_1(r_1) = -\frac{2}{r_1} + \int \frac{1}{r_{12}}\psi_2^2(r_2)\,dV_2 \tag{69,8}$$

(e analogamente per V_2). Per trovare l'energia E dell'intero atomo, occorre osservare che nella somma $E_1 + E_2$ l'interazione elettrostatica reciproca dei due elettroni compare due volte, perché entra nell'energia potenziale sia del primo elettrone, $V_1(r_1)$, sia del secondo elettrone, $V_2(r_2)$. Quindi E si ottiene dalla somma $E_1 = E_2$ sottraendo una volta il valore medio di questa interazione, cioè

$$E = E_1 + E_2 - \int\int \frac{1}{r_{12}}\psi_1^2(r_1)\,\psi_2^2(r_2)\,dV_1\,dV_2. \tag{69,9}$$

Per migliorare i risultati ottenuti con questo metodo semplificato, si potranno poi considerare l'interazione di scambio e la dipendenza dell'energia da L come perturbazione.

PROBLEMI

1. Determinare approssimativamente l'energia del livello fondamentale dell'atomo di elio e degli ioni del tipo dell'elio (nucleo con carica Z e due elettroni) considerando l'interazione fra gli elettroni come perturbazione.

Soluzione. Nello stato fondamentale delloione i due elettroni si trovano negli stati s. Il valore imperturbato dell'energia è uguale al doppio (due elettroni) del livello fondamentale delloione idrogenoide:

$$E^{(0)} = 2(-Z^2/2) = -Z^2.$$

La correzione della prima approssimazione è data dal valore medio dell'energia di interazione degli elettroni calcolato nello stato di funzione d'onda

$$\psi = \psi_1(r_1)\,\psi_2(r_2) = \frac{Z^3}{\pi}\,e^{-Z(r_1+r_2)} \tag{1}$$

(prodotto di due funzioni d'idrogeno con $l = 0$). L'integrale

$$E^{(1)} = \int\int \psi^2 \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2$$

si puó calcolare nel modo seguente:

$$E^{(1)} = 2\int_0^\infty dV_2 \cdot \rho_2 \frac{1}{r_2} \int_0^{r_2} \rho_1 dV_1, \quad dV_1 = 4\pi r_1^2 dr_1, \quad dV_2 = 4\pi r_2^2 dr_2$$

(l'energia di distribuzione delle cariche $\rho_2 = \psi|_2|^2$ nel campo a simmetria sferica della distribuzione $\rho_1 = |\psi_1|^2$; l'espressione integranda dell'integrale in dV_2 è l'energia della carica $\rho_2(r_2)$ nel campo della sfera $r_1 < r_2$; il fattore 2 davanti all'integrale tiene conto del contributo delle configurazioni in cui $r_1 > r_2$). Si ottiene cosí $E^{(1)} = 5Z/8$ e, in definitiva,

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} = -Z^2 + \frac{5}{8} Z.$$

Per l'atomo di elio ($Z = 2$) questo dà $-E = 11/4 = 2{,}75$ (mentre il valore effettivo dell'energia dello stato fondamentale di questo atomo è $-E = 2{,}90$ unità atomiche $= 78{,}9$ eV).

2. Risolvere lo stesso problema con il principio variazionale approssimando la funzione d'onda con il prodotto di due funzioni dell'atomo d'idrogeno con una certa carica efficace del nucleo.

Soluzione. Calcoliamo l'integrale

$$\int\int \psi \hat{H} \psi \, dV_1 dV_2, \quad \hat{H} = -\frac{1}{2}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

con la funzione ψ dall'espressione (1) del problema precedente, scrivendov Z_{eff} in luogo di Z. L'integrale di ψ^2/r_{12} si calcola come nel problema 1; l'integrale di $\psi\Delta_1\psi$ si può ridurre all'integrale di ψ^2/r_1, osservando che, in virtú dell'equazione di Schrödinger, si ha

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{Z_{eff}}{r_1}\right)\psi_1 = -\frac{1}{2} Z_{eff}^2 \psi_1.$$

In definitiva si ottiene

$$\int\int \psi \hat{H} \psi \, dV_1 dV_2 = Z_{eff}^2 - 2ZZ_{eff} + \frac{5}{8} Z_{eff}.$$

Questa espressione, come funzione di Z_{eff}, ha un minimo per $Z_{eff} = Z - \frac{5}{16}$. Il valore dell'energia corrispondente è

$$E = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2.$$

Per l'atomo di elio questo dà $-E = 2{,}85$.

Osserviamo che la funzione d'onda (1) con il valore trovato di Z_{eff} è in realtà la migliore non soltanto tra tutte le funzioni della forma (1), ma in generale tra tutte le funzioni dipendenti solo dalla somma $r_1 + r_2$.

§ 70. *Equazione di Thomas-Fermi*

I calcoli numerici della distribuzione di carica e del campo in un atomo con il metodo del campo autocompatibile sono molto lunghi e complicati, soprattutto per gli atomi complessi. Ma proprio per quest'ultimi esiste un altro metodo approssimato il cui pregio è nella semplicità, anche se porta a risultati notevolmente meno precisi del metodo del campo autocompatibile.

Questo metodo (*E. Fermi*, *L. Thomas*, 1927) è basato sul fatto che negli atomi complessi con un grande numero di elettroni la maggior parte degli elettroni possiede numeri quantici principali relativamente grandi. In queste condizioni è applicabile l'approssimazione quasi-classica. Possiamo perciò applicare agli stati di singoli elettroni nell'atomo il concetto di « cellette nello spazio delle fasi » (§ 48).

Il volume dello spazio delle fasi corrispondente agli elettroni che hanno quantità di moto minore di p e che si trovano nell'elemento di volume dV dello spazio fisico è uguale $\frac{4}{3}\pi p^3\,dV$. A questo volume corrispondono $\frac{4\pi p^3\,dV}{3\,(2\pi)^3}$ cellette[1]), ossia stati possibili, in cui possono trovarsi contemporaneamente non piú di

$$2\,\frac{4\pi p^3}{3\,(2\pi)^3}\,dV = \frac{p^3}{3\pi^2}\,dV$$

elettroni (due elettroni con spin opposti in ogni celletta). Nello stato fondamentale dell'atomo, gli elettroni, che si trovano in ogni elemento di volume dV, devono occupare (nello spazio delle fasi) le cellette corrispondenti ai valori della quantità di moto compresi tra zero e un certo valore massimo p_0. Allora l'energia cinetica degli elettroni avrà in ogni punto il valore minimo possibile. Se si scrive che il numero di elettroni nel volume dV è $n\,dV$ (essendo n la densità del numero di elettroni), si può affermare che il valore massimo p_0 della quantità di moto degli elettroni è legato in ogni punto a n dalla relazione

$$\frac{p_0^3}{3\pi^2} = n.$$

Il valore massimo dell'energia cinetica di un elettrone, laddove la densità elettronica è n, è quindi uguale a

$$\frac{p_0^2}{2} = \frac{1}{2}\,(3\pi^2 n)^{2/3}. \qquad (70,1)$$

Sia poi $\varphi\,(r)$ il potenziale elettrostatico che supponiamo uguale a zero all'infinito. L'energia totale dell'elettrone è $p^2/2 - \varphi$. È evidente che l'energia totale di ogni elettrone deve essere negativa; in caso

[1]) In questo paragrafo usiamo unità atomiche.

contrario, l'elettrone si allontanerebbe all'infinito. Indichiamo con $-\varphi_0$ il valore massimo dell'energia totale dell'elettrone in ogni punto, dove φ_0 è una costante positiva (se questa grandezza non fosse costante gli elettroni si muoverebbero dai punti con valore minore di φ_0 ai punti con valore maggiore di φ_0). Si può quindi scrivere

$$\frac{p_0^2}{2} = \varphi - \varphi_0. \tag{70,2}$$

Uguagliando le espressioni (70,1) e (70,2), otteniamo

$$n = [2(\varphi - \varphi_0)]^{3/2} \frac{1}{3\pi^2} \tag{70,3}$$

relazione che lega la densità elettronica e il potenziale in ogni punto dell'atomo.

Per $\varphi = \varphi_0$ la densità n si annulla; si deve, evidentemente, porre n uguale a zero anche nella regione dove $\varphi < \varphi_0$ per la quale la relazione (70,2) porterebbe a un'energia cinetica massima negativa. In tal modo, l'equazione $\varphi = \varphi_0$ determina il contorno dell'atomo. Ma fuori da una distribuzione di cariche a simmetria centrale con carica totale nulla il campo non esiste. Quindi sulla frontiera di un atomo neutro si deve avere $\varphi = 0$. Ne segue che per un atomo neutro la costante φ_0 deve essere posta uguale a zero. Invece, per uno ione la costante φ_0 è diversa da zero.

Consideriamo ora un atomo neutro e poniamo quindi $\varphi_0 = 0$. Secondo l'equazione elettrostatica di Poisson abbiamo $\Delta\varphi = 4\pi n$; sostituendovi la (70,3), otteniamo *l'equazione di Thomas-Fermi*

$$\Delta\varphi = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \varphi^{3/2}. \tag{70,4}$$

La distribuzione del campo nello stato fondamentale dell'atomo è data dalla soluzione a simmetria centrale di questa equazione, che soddisfa le seguenti condizioni al contorno: per $r \to 0$ il campo deve ridursi al campo coulombiano del nucleo, cioè deve essere $\varphi r \to Z$; per $r \to \infty$ deve essere $\varphi r \to 0$. Introducendo in luogo della variabile r la nuova variabile x definita da

$$r = xbZ^{-1/3}, \quad b = \frac{1}{2}\left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3} = 0{,}885, \tag{70,5}$$

e in luogo di φ la nuova funzione incognita χ:

$$\varphi(r) = \frac{Z}{r}\chi\left(\frac{rZ^{1/3}}{b}\right) = \frac{Z^{4/3}}{b}\frac{\chi(x)}{x}\,^{1)}, \tag{70,6}$$

---

[1]) Nelle unità usuali:

$$\varphi(r) = \frac{Ze}{r}\chi\left(\frac{rZ^{1/3}}{0{,}885}\frac{me^2}{\hbar^2}\right).$$

otteniamo l'equazione

$$x^{1/2}\frac{d^2\chi}{dx^2}=\chi^{3/2} \tag{70,7}$$

con le condizioni al contorno $\chi = 1$ per $x = 0$ e $\chi = 0$ per $x = \infty$. Questa equazione non contiene piú alcun parametro e determina quindi la funzione universale $\chi(x)$. Nella tabella 2 si danno i valori di questa funzione ottenuti per integrazione numerica dell'equazione (70,7).

Tabella 2

Valori della funzione $\chi(x)$

x	$\chi(x)$	x	$\chi(x)$	x	$\chi(x)$
0,00	1,000	1,4	0,333	6	0,0594
0,02	0,972	1,6	0,298	7	0,0461
0,04	0,947	1,8	0,268	8	0,0366
0,06	0,924	2,0	0,243	9	0,0296
0,08	0,902	2,2	0,221	10	0,0243
0,10	0,882	2,4	0,202	11	0,0202
0,2	0,793	2,6	0,185	12	0,0171
0,3	0,721	2,8	0,170	13	0,0145
0,4	0,660	3,0	0,157	14	0,0125
0,5	0,607	3,2	0,145	15	0,0108
0,6	0,561	3,4	0,134	20	0,0058
0,7	0,521	3,6	0,125	25	0,0035
0,8	0,485	3,8	0,116	30	0,0023
0,9	0,453	4,0	0,108	40	0,0011
1,0	0,424	4,5	0,0919	50	0,00063
1,2	0,374	5,0	0,0788	60	0,00039

La funzione $\chi(x)$ decresce monotonamente e si annulla soltanto all'infinito[1]). In altre parole, nel modello di Thomas-Fermi l'atomo non ha contorno e si estende formalmente all'infinito. Il valore della derivata $\chi'(x)$ per $x = 0$ è uguale a $\chi'(0) = -1{,}59$. Quindi per

[1]) L'equazione (70,7) ha una soluzione esatta $\chi(x) = 144x^{-3}$ che si annulla all'infinito, ma che non soddisfa la condizione al contorno per $x = 0$. Essa potrebbe servire da espressione asintotica della funzione $\chi(x)$ per grandi x. Ma questa espressione dà valori vicini a quelli esatti soltanto per x molto grandi, mentre a grandi distanze l'equazione di Thomas-Fermi è in generale inapplicabile (vedi piú avanti).

$x \to 0$ la funzione $\chi(x)$ ha la forma $\chi \approx 1 - 1{,}59x$ e, di conseguenza, il potenziale $\varphi(r)$ é:

$$\varphi(r) \approx \frac{Z}{r} - 1{,}80 \cdot Z^{4/3}. \tag{70,8}$$

Il primo termine è il potenziale del campo del nucleo, il secondo è il potenziale creato dagli elettroni nell'origine delle coordinate. Sostituendo la (70,6) nella (70,3), troviamo per la densità elettronica un'espressione della forma

$$n = Z^2 f\left(\frac{rZ^{1/3}}{b}\right), \quad f(x) = \frac{32}{9\pi^3}\left(\frac{\chi}{x}\right)^{3/2}. \tag{70,9}$$

Vediamo che nel modello di Thomas-Fermi la distribuzione di densità di carica nei diversi atomi è simile e $Z^{-1/3}$ funge da parametro caratteristico di lunghezza (nelle unità usuali: $\hbar^2/me^2Z^{1/3}$, cioè il raggio di Bohr diviso per $Z^{1/3}$). Se le distanze sono misurate in unità atomiche, allora, in particolare, saranno uguali per tutti gli Z le distanze per cui la densità elettronica è massima. Si può affermare quindi che la maggior parte degli elettroni in un atomo con numero atomico Z si trovano a distanze dal nucleo dell'ordine di $Z^{-1/3}$. Il calcolo numerico mostra che la metà della carica elettronica totale dell'atomo si trova all'interno di una sfera di raggio $1{,}33Z^{-1/3}$.

Un ragionamento analogo prova che la velocità media degli elettroni nell'atomo (considerata, in ordine di grandezza, come radice quadrata dell'energia) è dell'ordine di $Z^{2/3}$.

L'equazione di Thomas-Fermi diventa inapplicabile sia a distanze troppo piccole che a distanze troppo grandi dal nucleo. Il dominio della sua applicabilità per piccoli r è limitato dalla disuguaglianza (49,12); a distanze minori nel campo coulombiano del nucleo l'approssimazione quasi-classica diventa inapplicabile. Ponendo nella (49,12) $\alpha = z$, troviamo che il limite inferiore delle distanze è $1/Z$. L'approssimazione quasi-classica diventa inapplicabile in un atomo complesso anche per grandi r. Infatti è facile vedere che per $r \sim 1$ la lunghezza d'onda di De Broglie dell'elettrone diventa dell'ordine di grandezza della distanza stessa, e quindi la condizione di quasi-classicità è completamente violata. Di questo ci si può convincere con una stima dei termini delle equazioni (70,2) e (70,4); ma il risultato, del resto, è evidente a priori anche senza calcoli, poiché l'equazione (70,4) non contiene Z. Cosí, l'applicabilità dell'equazione di Thomas-Fermi è limitata alla regione delle distanze grandi rispetto a $1/Z$ e piccole rispetto a 1. Tuttavia, negli atomi complessi, la maggior parte degli elettroni si trova in questa regione.

Quest'ultima circostanza significa che il « limite esterno » dell'atomo nel modello di Thomas-Fermi si trova per $r \sim 1$, cioè le dimensioni degli atomi non dipendono da Z. Insieme con esse non

dipende da Z neanche l'energia degli elettroni periferici, cioè il potenziale di ionizzazione dell'atomo[1])

Con il metodo di Thomas-Fermi si può calcolare l'energia di ionizzazione totale E, cioè l'energia necessaria per estrarre tutti gli elettroni da un atomo neutro. A questo scopo occorre calcolare l'energia elettrostatica della distribuzione di Thomas-Fermi delle cariche nell'atomo; l'energia totale cercata sarà uguale alla metà di questa energia elettrostatica, poiché in un sistema di particelle interagenti secondo la legge di Coulomb l'energia cinetica media è uguale (secondo il teorema del viriale, vedi vol. I, *Meccanica*, § 10) alla metà dell'energia potenziale media presa col segno meno. La dipendenza di E da Z si può stabilire a priori partendo da semplici considerazioni: l'energia elettrostatica di Z elettroni che si trovano nel campo del nucleo con carica Z alla distanza media $Z^{-1/3}$ dal nucleo, è proporzionale a $Z \cdot Z/Z^{-1/3} = Z^{7/3}$. Il calcolo numerico conduce al risultato: $E = 20{,}8Z^{7/3}\ eV$. La dipendenza da Z risulta in buon accordo con i dati sperimentali; il valore empirico del coefficiente è intorno a 16.

Abbiamo già ricordato che i valori positivi non nulli della costante φ_0 corrispondono agli atomi ionizzati. Se la funzione χ è determinata da $\varphi - \varphi_0 = Z\chi/r$ per χ si ottiene l'equazione precedente (70,7). Dobbiamo ora prendere in considerazione le soluzioni che si annullano non all'infinito, come per un atomo neutro, ma per valori finiti $x = x_0$; tali soluzioni esistono per x_0 qualsiasi. Nel punto $x = x_0$ la densità di carica si annulla insieme con χ e il potenziale resta finito. Il valore x_0 è legato al grado di ionizzazione nel modo seguente. La carica totale all'interno della sfera di raggio r è, secondo il teorema di Gauss,

$$-r^2 \frac{\partial \varphi}{\partial r} = Z\,[\chi(x) - x\chi'(x)].$$

La carica totale dello ione z si ottiene ponendovi $x = x_0$; poiché $\chi(x_0) = 0$, si ha

$$z = -Zx_0\chi'(x_0). \qquad (70,10)$$

Nella figura 23 è rappresentata in grassetto la curva $\chi = \chi(x)$ per un atomo neutro, e sotto sono rappresentate due curve per ioni con diversi gradi di ionizzazione. Graficamente, z/Z è rappresentata dalla lunghezza del segmento intercettato sull'asse delle ordinate dalla tangente alla curva nel punto $x = x_0$.

---

[1]) Questo modello non riflette ovviamente la dipendenza periodica delle dimensioni degli atomi e dei loro potenziali di ionizzazione da Z, dipendenza che si manifesta nel sistema periodico degli elementi. Inoltre, i dati sperimentali rivelano anche l'esistenza di un incremento sistematico, anche se non rilevante, delle dimensioni degli atomi e di una diminuzione dei potenziali di ionizzazione al crescere di Z.

L'equazione (70,7) ammette anche soluzioni che non si annullano da nessuna parte; all'infinito, queste soluzioni divergono. Queste soluzioni si possono considerare come soluzioni corrispondenti a valori negativi della costante φ_0. Nella stessa fig. 23 sono rappresentate due tali curve $\chi = \chi(x)$; esse giacciano al di sopra della curva dell'atomo neutro. Nel punto $x = x_1$ in cui

$$\chi(x_1) - x_1\chi'(x_1) = 0, \tag{70,11}$$

la carica totale compresa nella sfera $x < x_1$ si annulla (graficamente, è evidente che la tangente alla curva in questo punto passa per l'origine delle coordinate). Interrompendo la curva in questo punto, possiamo dire che essa determina $\chi(x)$ per un atomo neutro alla frontiera del quale la densità di carica resta diversa da zero. Dal punto di vista fisico, questo corrisponde in un certo senso all'atomo «compresso» racchiuso in un certo volume dato[1]).

L'equazione di Thomas-Fermi non tiene conto dell'interazione di scambio fra gli elettroni. Gli effetti ad essa legati sono di un ordine di

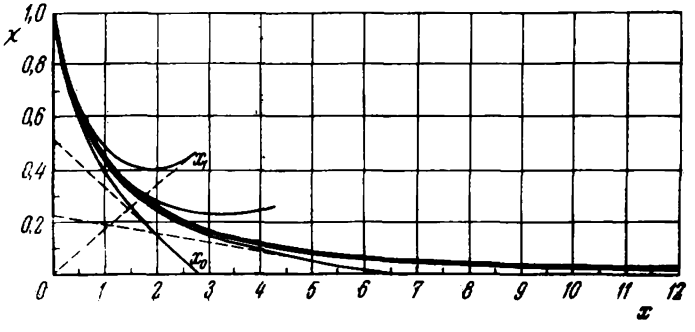


Fig. 23

grandezza superiore a $Z^{-2/3}$. Quindi tenere in considerazione dell'interazione di scambio nel metodo di Thomas-Fermi richiede che contemporaneamente si tenga conto di tutti gli effetti di quest'ordine[2]).

PROBLEMA

Determinare la relazione fra l'energia di interazione elettrostatica degli elettroni e l'energia della loro interazione con il nucleo di un atomo neutro nel modello Thomas-Fermi.

---

[1]) Tale rappresentazione può essere opportuna per lo studio dell'equazione di stato della materia fortemente compressa.

[2]) Ciò è stato fatto da *A. S. Kompaneets* e *E. S. Pavlovskij* (JETF 31, 427 (1956)) e da *D. A. Kiržnits* (JETF 32, 115 (1957)).

Soluzione. Il potenziale φ_e del campo creato dagli elettroni si ottiene sottraendo dal potenziale totale φ il potenziale del campo del nucleo Z/r. Quindi l'energia di interazione degli elettroni è

$$U_{ee} = -\frac{1}{2}\int \varphi_e n\, dV = \frac{Z}{2}\int \frac{n}{r}\, dV - \frac{1}{2}\int \varphi n\, dV =$$

$$= \frac{Z}{2}\int \frac{n}{r}\, dV - \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{4}\int n^{5/3}\, dV$$

(abbiamo espresso φ mediante n secondo la (70,3)). D'altra parte, l'energia di interazione degli elettroni con il nucleo U_{en} e la loro energia cinetica T sono

$$U_{en} = -Z\int \frac{n}{r}\, dV,$$

$$T = 2\int \int_0^{p_0} \frac{p^2}{2}\, 4\pi p^2\, dp\, dV = \frac{3\,(3\pi^2)^{2/3}}{10}\int n^{5/3}\, dV.$$

Confrontando queste espressioni con l'uguaglianza precedente, otteniamo la relazione

$$U_{ee} = -\frac{1}{2}U_{en} - \frac{5}{6}T.$$

Nello stesso tempo, secondo il teorema del viriale (vedi vol. I, *Meccanica*, § 10), per un sistema di particelle in interazione coulombiana abbiamo $2T = -U = -U_{en} - U_{ee}$.

Troviamo infine

$$U_{ee} = -\frac{1}{7}U_{en}.$$

§ 71. *Funzioni d'onda degli elettroni periferici in prossimità del nucleo*

Abbiamo visto (sulla base dal modello di Thomas-Fermi) che gli elettroni periferici negli atomi complessi (grandi Z) si trovano essenzialmente a distanze $r \sim 1$ dal nucleo[1]). Ma alcune proprietà atomiche dipendono sostanzialmente dalla densità di elettroni in prossimità del nucleo (avremo a che fare con tali proprietà nei §§ 72 e 120). Per determinare l'ordine di grandezza di questa densità, seguiamo la variazione della funzione d'onda $\psi(r)$ dell'elettrone nell'atomo al decrescere di r da grandi ($r \sim 1$) a piccole distanze.

Nella regione $r \sim 1$ il campo del nucleo è schermato dagli altri elettroni, cosicché l'energia potenziale è $U(r) \sim 1/r \sim 1$. L'energia del livello dell'elettrone in questo campo è $E \sim 1$. Ma a distanze dell'ordine del raggio di Bohr nel campo della carica Z ($r \sim 1/Z$) si può ritenere il campo del nucleo non schermato: $U = -Z/r$. Nella

[1]) In questo paragrafo usiamo unità atomiche.

regione di transizione, $1/Z \ll r \ll 1$, l'energia potenziale $|U$ è già grande rispetto all'energia E dell'elettrone e la condizione

$$\frac{d}{dr}\frac{1}{p} \sim \frac{d}{dr}\frac{1}{\sqrt{|U|}} \ll 1$$

(p è la quantità di moto) è soddisfatta, cosicché il moto dell'elettrone è quasi-classico. La funzione d'onda quasi-classica a simmetria sferica è

$$|\psi(r)| \sim \frac{1}{r\sqrt{p}} \sim \frac{1}{r|U|^{1/4}} \quad \text{per} \quad \frac{1}{Z} \ll r \ll 1, \tag{71,1}$$

l'ordine di grandezza del coefficiente che essa contiene (~ 1) è determinato dalla condizione $\psi \sim 1$ di « raccordo » con la funzione d'onda per $r \sim 1$.

Applicando l'espressione (71,1) in termini di ordine di grandezza per $r \sim 1/Z$ (sostituendovi $U = -Z/r$), otteniamo il valore cercato della funzione d'onda in prossimità del nucleo[1])

$$\psi\left(\frac{1}{Z}\right) \sim \sqrt{Z}. \tag{71,2}$$

Conformemente alle proprietà generali delle funzioni d'onda in un campo centrale (§ 32), riducendo ancora la distanza, $\psi(r)$ o resta costante in ordine di grandezza (per un elettrone s), oppure comincia a decrescere (per $l \neq 0$).

La probabilità di trovare l'elettrone nella regione $r \lesssim 1/Z$ è:

$$w \sim |\psi|^2 r^3 \sim \frac{1}{Z^2}. \tag{71,3}$$

È ovvio che le formule (71,2) e (71,3) determinano solo l'andamento sistematico della variazione delle grandezze al crescere di Z, senza tener conto delle variazioni non sistematiche al passare da un elemento all'elemento successivo.

§ 72. *Struttura fine dei livelli atomici*

Lo studio sistematico degli effetti relativistici nell'interazione degli elettroni verrà fatto in un altro volume di questo *Corso* (vedi vol. IV, §§ 33, 83). Nel presente paragrafo, invece, viene data soltanto una descrizione generale di questi effetti per quanto concerne lo studio dei termini atomici.

I termini relativistici nell'hamiltoniano di un atomo risultano divisi in due categorie: gli uni sono lineari rispetto agli operatori di spin degli elettroni, gli altri quadratici. I primi corrispondono in

[1]) Per determinare il coefficiente in questa formula (conoscendo la funzione d'onda nella regione $r \sim 1$), occorrerebbe usare nella regione $r \lesssim 1/Z$ l'espressione (36,25).

certo modo all'interazione del moto orbitale degli elettroni con i loro spin; si parla quindi di *interazione spin-orbita*. I secondi corrispondono all'interazione fra gli spin degli elettroni (*interazione spin-spin*). Entrambi i tipi di interazione sono dello stesso ordine (del secondo) in v/c, rapporto fra la velocità dell'elettrone e quella della luce. Ma di fatto negli atomi pesanti l'interazione spin-orbita è notevolmente superiore all'interazione spin-spin. Ciò è dovuto al fatto che l'interazione spin-orbita cresce rapidamente al crescere del numero atomico, mentre l'interazione spin-spin non dipende, in generale, da Z (vedi piú avanti).

L'operatore di interazione spin-orbita ha la forma

$$\hat{V}_{sl} = \sum_a \hat{\mathbf{A}}_a \hat{\mathbf{s}}_a \tag{72,1}$$

(la somma è estesa a tutti gli elettroni dell'atomo), dove $\hat{\mathbf{s}}_a$ sono gli operatori di spin degli elettroni, e $\hat{\mathbf{A}}_a$ operatori « orbitali », cioè operatori agenti sulle funzioni delle coordinate. Nell'approssimazione del campo autocompatibile, gli operatori $\hat{\mathbf{A}}_a$ risultano proporzionali agli operatori $\hat{\mathbf{l}}_a$ del momento orbitale degli elettroni, e si può allora scrivere $\hat{V}_{sl}$ nella forma

$$\hat{V}_{sl} = \sum \alpha_a \hat{\mathbf{l}}_a \hat{\mathbf{s}}_a. \tag{72,2}$$

I coefficienti della somma si esprimono allora mediante l'energia potenziale $U(r)$ dell'elettrone nel campo autocompatibile nel seguente modo:

$$\alpha_a = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2r_a}\frac{dU(r_a)}{dr_a}. \tag{72,3}$$

Poiché $|U(r)|$ decresce al crescere della distanza dal nucleo tutti i coefficienti α_a sono positivi.

Considerando l'interazione (72,2) come perturbazione, per calcolare l'energia, dobbiamo calcolarne il valore medio in uno stato imperturbato. Il contributo principale a questa energia proviene allora dalla regione delle distanze vicine al nucleo, ossia delle distanze dell'ordine di grandezza del raggio di Bohr ($\sim \hbar^2/Zme^2$) per un nucleo con carica Ze. In questa regione il campo del nucleo è praticamente non schermato e l'energia potenziale è

$$|U(r)| \sim Ze^2/r \sim Z^2me^4/\hbar^2,$$

cosicché

$$\alpha \sim \frac{\hbar^2 U}{m^2c^2r^2} \sim Z^4\left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2\frac{me^4}{\hbar^2}$$

Il valore medio di α si ottiene da qui moltiplicando per la probabilità w di trovare l'elettrone vicino al nucleo. Secondo la (71,3) si ha

$w \sim Z^{-2}$, cosicché troviamo infine che l'energia d'interazione spin-orbita dell'elettrone è

$$\bar{\alpha} \sim \left(\frac{Ze^2}{\hbar c}\right)^2 \frac{me^4}{\hbar^2},$$

cioè si differenzia dall'energia principale dell'elettrone esterno nell'atomo ($\sim me^4/\hbar^2$) per il solo fattore $(Ze^2/\hbar c)^2$. Questo fattore cresce rapidamente al crescere del numero atomico e negli atomi pesanti raggiunge l'ordine dell'unità.

Di fatto, la media dell'operatore di perturbazione (72,2) si esegue rispetto agli stati imperturbati dello strato elettronico in due tappe. Prima di tutto si prende la media rispetto allo stato elettronico dell'atomo con i valori dati L ed S del momento orbitale totale e dello spin totale dell'atomo, ma non delle loro direzioni. Fatta questa operazione, $\hat{V}_{sl}$ resta ancora un operatore che, però, deve essere espresso ormai soltanto con operatori delle grandezze che caratterizzano l'intero atomo (e non i suoi singoli elettroni). Tali sono gli operatori $\hat{\mathbf{L}}$ ed $\hat{\mathbf{S}}$.

Indichiamo con $\hat{V}_{SL}$ l'operatore medio dell'interazione spin-orbita. Essendo lineare rispetto ad $\hat{\mathbf{S}}$, esso ha la forma

$$\hat{V}_{SL} = A\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{L}}, \tag{72,4}$$

dove A è una costante caratteristica per il termine dato (non separato), cioè dipendente da S e L e non dal momento angolare totale J dell'atomo[1]).

Per calcolare l'energia di separazione di un livello degenere, occorre risolvere l'equazione secolare formata dagli elementi di matrice dell'operatore (72,4). Nel caso considerato, però, conosciamo in partenza le funzioni esatte dell'approssimazione zero in cui la matrice V_{SL} è diagonale. Queste sono le funzioni d'onda degli stati con valori ben determinati del momento angolare totale J. Mediare rispetto a tale stato significa sostituire l'operatore $\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{L}}$ col suo auto-

---

[1]) Per comprendere meglio il significato dell'operazione descritta, ricordiamo che, nella meccanica quantistica, prendere la media significa, in generale, calcolare l'elemento di matrice diagonale corrispondente. Prendere la media parziale significa, invece, che si calcolano degli insiemi di elementi di matrice, diagonali rispetto solo ad alcuni dei numeri quantici, che determinano lo stato del sistema. Cosí, nel nostro caso, mediare l'operatore (72,2) significa calcolare gli elementi di matrice $\langle nM'_L M'_S \mid V_{sl} \mid nM_L M_S\rangle$ con tutti i valori possibili di M_L, M'_L e di M_S, M'_S e diagonali rispetto a tutti gli altri numeri quantici (il cui insieme indichiamo con n). Ne segue che anche gli operatori $\hat{\mathbf{S}}$ e $\hat{\mathbf{L}}$ vanno considerati come matrici $\langle M'_S \mid \mathbf{S} \mid M_S\rangle$ e $\langle M'_L \mid \mathbf{L} \mid M_L\rangle$ i cui elementi sono dati dalle formule (27,13). A un procedimento simile per calcolare la media in tappe successive dovremo in seguito ricorrere piú volte.

valore, uguale, secondo la (31,3), a

$$\mathbf{LS} = \frac{1}{2}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)].$$

Poiché tutte le componenti del multipletto hanno valori identici di L e S e poiché ci interessa soltanto la loro disposizione relativa, si può allora scrivere l'energia di separazione nella forma

$$\frac{1}{2}AJ(J+1) \tag{72,5}$$

Gli intervalli fra le componenti vicine (caratterizzate dai numeri J e $J-1$) sono quindi uguali a

$$\Delta E_{J,\,J-1} = AJ. \tag{72,6}$$

Questa formula esprime la cosiddetta *regola degli intervalli* di *Landé* (1923).

La costante A può essere sia positiva che negativa. Per $A > 0$, la componente piú bassa del multipletto è il livello con il valore minimo possibile di J, cioè $J = |L - S|$; tali multipletti sono detti *normali*. Se, invece, $A < 0$, il livello piú basso è quello con $J = L + S$ (multipletto *invertito*).

È facile determinare il segno di A per gli stati normali degli atomi se la configurazione elettronica è tale che esiste in tutto un solo strato incompleto. Se questo strato non è occupato per piú di metà, allora, conformemente alla regola di Hund (§ 67), tutti gli n elettroni in esso hanno spin paralleli talché lo spin totale ha il valore massimo possibile $S = n/2$. Sostituendo nella (72,2) $\mathbf{s}_a = \mathbf{S}/n$ e portando α_a (uguale per tutti gli elettroni dello stesso strato) fuori dal segno di somma, otteniamo

$$\hat{V}_{SL} = \frac{\alpha}{2S}\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{L}},$$

cioè $A = \alpha/2S > 0$. Se invece lo strato è riempito per piú della metà, si deve aggiungere e sottrarre dalla (72,2) la stessa somma sui posti liberi, cioè sulle «lacune» dello strato incompleto. Poiché per uno strato completo si avrebbe $V_{sl}=0$, l'operatore $\hat{V}_{sl}$ avrà la forma della somma $\hat{V}_{sl} = -\sum \alpha_i \hat{\mathbf{l}}_a \hat{\mathbf{s}}_a$, presa solo sulle «lacune», mentre lo spin totale e il momento angolare orbitale dell'atomo sono, rispettivamente, $\mathbf{S} = -\sum \mathbf{s}_a$, $\mathbf{L} = -\sum \mathbf{l}_a$. Con lo stesso procedimento di prima si ottiene quindi $A = -\alpha/2S$, cioè $A < 0$.

Da quanto detto deriva una regola molto semplice che determina il valore di J nello stato normale dell'atomo con uno strato non completamente riempito. Se in quest'ultimo si trova non piú della metà del numero massimo possibile di elettroni, allora $J = |L - S|$. Se invece lo strato è riempito per piú della metà, $J = L + S$.

Come è stato già detto, l'interazione spin-spin, a differenza dell'interazione spin-orbita, non dipende in generale da Z. Questo è

già evidente dalla sua natura stessa come interazione diretta degli elettroni estranea al campo del nucleo.

Per l'operatore medio dell'interazione spin-spin si deve ottenere, come per la formula (72,4), un'espressione quadratica in $\hat{\mathbf{S}}$. Quadratiche in $\hat{\mathbf{S}}$ sono le espressioni $\hat{\mathbf{S}}^2$ e $(\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{L}})^2$. La prima di esse ha autovalori non dipendenti da J e, di conseguenza, non porta alla separazione del termine. Possiamo quindi ometterla e scrivere

$$\hat{V}_{SS} = B\,(\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{L}})^2, \tag{72,7}$$

dove B è una costante. Gli autovalori di questo operatore contengono termini non dipendenti da J, termini proporzionali a $J\,(J+1)$ e, infine, un termine proporzionale a $J^2\,(J+1)^2$. I termini del primo gruppo non portano ad una separazione del livello e perciò sono privi di interesse, mentre quelli del secondo gruppo possono essere incorporati nell'espressione (72,5), ciò che equivale semplicemente a un certo cambiamento della costante A. Infine, i termini del terzo gruppo introducono nell'energia del livello l'espressione

$$\frac{B}{4}\,J^2\,(J+1)^2. \tag{72,8}$$

Lo schema di costruzione dei livelli atomici esposto nei §§ 66, 67 è basato sull'idea che la somma dei momenti angolari orbitali degli elettroni, costituisce il momento orbitale totale L dell'atomo, e la somma dei loro spin lo spin totale S. Come è stato già notato, tale rappresentazione è possibile soltanto alla condizione che gli effetti relativistici siano piccoli; piú precisamente, gli intervalli della struttura fine devono essere piccoli rispetto alle differenze dei livelli con L e S diversi. Questa approssimazione si chiama *caso di Russel-Saunders* (1925); si parla anche di *accoppiamento LS*.

Di fatto, la regione di applicabilità di questa approssimazione è limitata. I livelli degli atomi leggeri sono costruiti secondo l'accoppiamento LS, ma man mano che il numero atomico cresce le interazioni relativistiche nell'atomo diventano piú intense e l'approssimazione di Russel-Saunders diventa inapplicabile[1]). Va anche notato che questa approssimazione non si può applicare, in particolare, a livelli fortemente eccitati in cui l'atomo contiene un elettrone in uno stato con grande n e situato perciò essenzialmente a grandi distanze dal nucleo (§ 68). L'interazione elettrostatica di questo elettrone con il moto degli altri elettroni é relativamente debole; quanto alla interazione relativistica nel « resto dell'atomo », essa non decresce.

---

[1]) Anche se le formule quantitative che descrivono questo tipo di accoppiamento diventano inapplicabili, il metodo stesso di classificazione dei livelli secondo questo schema può aver un senso anche per gli atomi piú pesanti, soprattutto per gli stati piú bassi (compreso lo stato fondamentale).

Nel caso limite opposto, l'interazione relativistica è grande rispetto a quella elettrostatica (o meglio, rispetto alla parte di quest'ultima alla quale è legata la dipendenza dell'energia da L e S). In questo caso non si può parlare piú di momento angolare orbitale e di spin separatamente, poiché essi non si conservano. I singoli elettroni sono caratterizzati da loro momenti totali j che sommati danno il momento totale J dell'atomo. Per tale schema di costruzione dei livelli atomici si parla come di *accoppiamento jj*. In realtà, però, questo tipo di accoppiamento non s'incontra in forma pura; tra i livelli di atomi molto pesanti si osservano diverse forme di accoppiamento intermedio fra il tipo LS e il tipo jj[1]).

Un tipo originale di accoppiamento si osserva in certi stati fortemente eccitati. Il «resto dell'atomo» può trovarsi qui nello stato di Russel-Saunders, cioè essere caratterizzato dai valori L, S; il suo accoppiamento con l'elettrone fortemente eccitato è però del tipo jj (ciò è dovuto ancora al fatto che l'interazione elettrostatica per questo elettrone è debole).

La struttura fine dei livelli energetici dell'atomo di idrogeno possiede certe particolarità specifiche; essa verrà calcolata nel IV volume di questo *Corso* (vedi vol. IV, § 34). Limitiamoci qui a indicare che per un dato numero quantico principale n l'energia dipende solo dal momento angolare totale j dell'elettrone. Cosí, la degenerazione dei livelli non viene rimossa completamente; a un livello con n e j dati corrispondono due stati con momenti angolari orbitali $l = j \pm 1/2$ (a meno che per n dato j non abbia il valore massimo possibile $j = n - 1/2$). Il livello con $n = 3$ si separa quindi in tre livelli ai quali corrispondono, rispettivamente, gli stati: $s_{1/2}$, $p_{1/2}$; $p_{3/2}$, $d_{3/2}$; $d_{5/2}$.

§ 73. *Sistema periodico degli elementi di Mendeleev*

Per spiegare la natura della periodicità della variazione delle proprietà, stabilita da *D. I. Mendeleev* (1869), che si manifesta nella serie degli elementi ordinati secondo il numero atomico crescente, occorre considerare le particolarità nel riempimento successivo dello strato elettronico degli atomi (*N. Bohr*, 1922).

Passando da un atomo a quello successivo la carica aumenta di un'unità e allo strato si aggiunge un elettrone. A prima vista ci si potrebbe aspettare che le energie di legame di ciascuno degli elettroni che vengono ad aggiungersi varino monotonamente al crescere del numero atomico. Ma in realtà questo non accade.

Nello stato normale dell'atomo di idrogeno si ha un solo elettrone in uno stato $1s$. Nell'atomo dell'elemento successivo, l'elio, vi si

[1]) Piú dettagliatamente sui tipi di accoppiamento e sull'aspetto quantitativo del problema si veda il libro: E. U. Condon and G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, 1935.

aggiunge ancora un elettrone nello stesso stato $1s$. Ma l'energia di legame di ciascuno degli elettroni $1s$ nell'atomo di elio è di gran lunga superiore all'energia di legame dell'elettrone nell'atomo di idrogeno. Questa circostanza è una conseguenza naturale della differenza fra il campo in cui si trova l'elettrone nell'atomo H e il campo in cui capita l'elettrone che si aggiunge allo ione He^+: a grandi distanze questi campi sono abbastanza simili, ma in prossimità del nucleo con carica $Z = 2$ il campo dello ione He^+ è piú intenso del campo del nucleo dell'atomo di idrogeno con $Z = 1$.

Nell'atomo di litio ($Z = 3$) il terzo elettrone va a finire in uno stato $2s$, poiché negli stati $1s$ *non* vi si possono trovare contemporaneamente piú di due elettroni. Per un dato Z, il livello $2s$ è piú alto del livello $1s$; man mano che la carica del nucleo aumenta sia l'uno che l'altro diminuiscono. Tuttavia, passando da $Z = 2$ a $Z = 3$ il primo effetto prevale considerevolmente sul secondo e, di conseguenza, l'energia di legame del terzo elettrone nell'atomo Li è di gran lunga minore dell'energia di legame degli elettroni nell'atomo di elio. Inoltre, negli atomi da Be ($Z = 4$) a Ne ($Z = 10$) si aggiungono successivamente dapprima ancora un elettrone $2s$ e poi sei elettroni $2p$. Poiché la carica del nucleo aumenta, le energie di legame degli elettroni, che si aggiungono in questa serie, generalmente crescono. L'elettrone successivo che si aggiunge passando all'atomo Na ($Z = 11$) viene a trovarsi nello stato $3s$; l'effetto del passaggio a uno strato piú elevato prevale allora sull'effetto dell'aumento di carica del nucleo, e l'energia di legame decresce di nuovo bruscamente.

Un quadro del riempimento degli strati elettronici del genere di quello appena accennato vale per tutta la serie degli elementi. Tutti gli stati elettronici si possono suddividere in gruppi che vengono riempiti successivamente: a mano a mano che avviene il riempimento, in una serie di elementi di ciascuno di questi gruppi, l'energia di legame in generale cresce, ma decresce bruscamente quando inizia il riempimento degli stati del gruppo successivo.

Nella fig. 24 sono rappresentati i potenziali di ionizzazione, noti dai dati spettroscopici; essi determinano le energie di legame degli elettroni che si aggiungono nel passare da un elemento a quello successivo.

I diversi stati si suddividono in gruppi che vengono riempiti progressivamente nel modo seguente:

$1s$	2	elettroni	
$2s$, $2p$	8	»	
$3s$, $3p$	8	»	
$4s$, $3d$, $4p$	18	»	(73,1)
$5s$, $4d$, $5p$	18	»	
$6s$, $4f$, $5d$, $6p$	32	»	
$7s$, $6d$, $5f$			

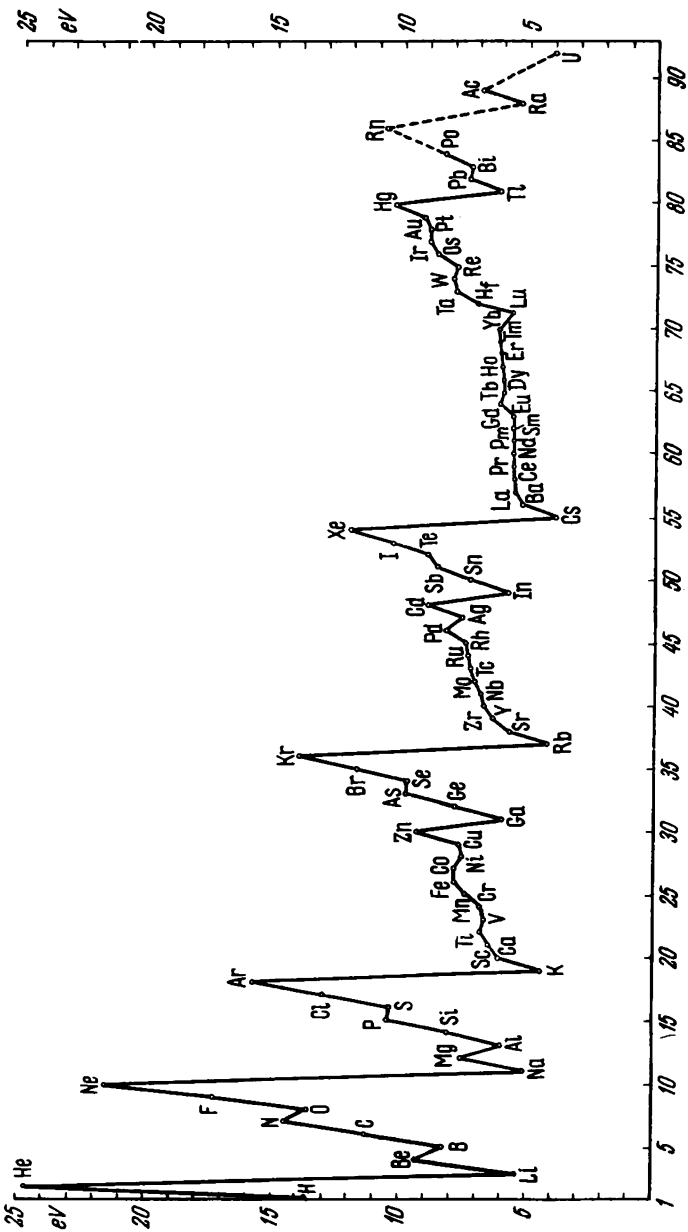

eV
25
20
15
10
5
6
1
He
H
Li
Be
B
C
N
O
F
Ne
Na
Al
Mg
Si
P
S
Cl
Ar
K
Ca
Sc
Ti
V
Cr
Mn
Fe
Co
Ni
Cu
Zn
Ga
Ge
As
Se
Br
Kr
Rb
Sr
Y
Zr
Nb
Mo
Tc
Ru
Rh
Pd
Ag
Cd
In
Sn
Sb
Te
I
Xe
Cs
Ba
La
Ce
Pr
Nd
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu
Hf
Ta
W
Re
Os
Ir
Pt
Au
Hg
Tl
Pb
Bi
Po
Rn
Ra
Ac
U

Fig. 24

Il primo gruppo si riempie con H e He; il riempimento del secondo e del terzo gruppo corrisponde ai due primi (piccoli) periodi del sistema periodico, contenenti ciascuno 8 elementi. Seguono poi due grandi periodi di 18 elementi ciascuno e un grande periodo contenente gli elementi delle terre rare, in tutto 32 elementi. L'ultimo gruppo di stati non si esaurisce completamente con gli elementi esistenti in natura (ne con gli elementi transuranici artificiali).

Per comprendere l'andamento della variazione delle proprietà degli elementi al riempirsi degli stati di ciascun gruppo è determinante la seguente proprietà degli stati *d* e *f* che li distingue dagli stati *s* e *p*. Le curve dell'energia potenziale efficace del campo a simmetria centrale (costituito dal campo elettrostatico e dal campo centrifugo) per un elettrone in un atomo pesante dopo una rapida, quasi verticale, diminuzione nell'intorno dell'origine delle coordinate, hanno un minimo profondo, dopo il quale cominciano a crescere tendendo asintoticamente a zero. Per gli stati *s* e *p* queste curve nella loro parte ascendente sono vicinissime l'una all'altra. Ciò significa che in questi stati l'elettrone si trova piú o meno alle stesse distanze dal nucleo. Quanto alle curve per gli stati *d* e, in particolare, per gli stati *f*, esse giacciono molto piú a sinistra; la regione classicamente accessibile, delimitata da queste curve, termina molto prima che negli stati *s* e *p* con la stessa energia totale dell'elettrone. In altre parole, negli stati *d* e *f* l'elettrone si trova essenzialmente molto piú vicino al nucleo che negli stati *s* e *p*.

Una serie di proprietà degli atomi (comprese le proprietà chimiche degli elementi, vedi § 81) dipende soprattutto dalle regioni esterne degli strati elettronici. A questo proposito è estremamente importante la particolarità descritta degli stati *d* e *f*. Nel riempimento degli stati $4f$ (negli elementi delle terre rare, vedi piú avanti), gli elettroni che si aggiungono vanno a disporsi molto piú vicino al nucleo che non gli elettroni negli stati riempiti precedentemente. Come risultato si ha che questi elettroni non incidono quasi sulle proprietà chimiche, e tutti gli elementi delle terre rare risultano chimicamente affini.

Gli elementi contenenti strati *d* e *f* completi (o che non li contengono affatto) si chiamano elementi dei *gruppi principali*; invece gli elementi in cui questi stati sono parzialmente riempiti si chiamano elementi dei *gruppi intermedi*. È opportuno considerare separatamente gli elementi di questi gruppi.

Cominciamo dagli elementi dei gruppi principali. Gli stati fondamentali dell'idrogeno e dell'elio sono

$$_1\mathrm{H}:\ 1s^2S_{1/2},\quad {}_2\mathrm{He}:\ 1s^2\,{}^1S_0$$

(l'indice a sinistra del simbolo chimico denota ovunque il numero atomico). Le configurazioni elettroniche degli altri elementi dei gruppi principali sono rappresentate nella tabella 3.

Tabella 3

Configurazioni elettroniche degli elementi dei gruppi principali

	s	s^2	s^2p	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6	
$n=2$	$_3$Li	$_4$Be	$_5$B	$_6$C	$_7$N	$_8$O	$_9$F	$_{10}$Ne	$1s^2$
3	$_{11}$Na	$_{12}$Mg	$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl	$_{18}$Ar	$2s^22p^6$
4	$_{19}$K	$_{20}$Ca							$3s^23p^6$
4	$_{29}$Cu	$_{30}$Zn	$_{31}$Ga	$_{32}$Ge	$_{33}$As	$_{34}$Se	$_{35}$Br	$_{36}$Kr	$3d^{10}$
5	$_{37}$Rb	$_{38}$Sr							$4s^24p^6$
5	$_{47}$Ag	$_{48}$Cd	$_{49}$In	$_{50}$Sn	$_{51}$Sb	$_{52}$Te	$_{53}$J	$_{54}$Xe	$4d^{10}$
6	$_{55}$Cs	$_{56}$Ba							$5s^25p^6$
6	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi	$_{84}$Po	$_{85}$At	$_{86}$Rn	$4f^{14}5d^{10}$
7	$_{87}$Fr	$_{88}$Ra							$6s^26p^6$
	$^2S_{1/2}$	$^1S_0$	$^2P_{1/2}$	$^3P_0$	$^4S_{3/2}$	$^3P_2$	$^2P_{3/2}$	$^1S_0$	

In ogni atomo gli strati completi sono quelli indicati a destra della tabella nella stessa riga e in tutte le righe precedenti. La configurazione elettronica negli strati che si riempiono è indicata in alto, mentre il numero quantico principale degli elettroni in questi stati è indicato con una cifra a sinistra della tabella sulla stessa riga. In basso sono indicati gli stati fondamentali dell'intero atomo. Cosí, l'atomo Al ha la configurazione elettronica $1s^22s^22p^63s^23p^2P_{1/2}$.

I valori di L e S nello stato fondamentale dell'atomo possono essere determinati (conoscendo la configurazione elettronica) con la regola di Hund (§ 67), e il valore di J con la regola esposta nel § 72.

Gli atomi dei gas nobili (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) occupano una posizione particolare nella tabella: con ciascuno di essi termina il riempimento dei gruppi di stati elencati nella (73,1). Le loro configurazioni elettroniche posseggono una stabilità particolare (i potenziali di ionizzazione sono i piú grandi nelle rispettive serie). A ciò è dovuta l'inerzia chimica di questi elementi.

Come si vede il riempimento dei diversi stati nelle serie degli elementi dei gruppi principali avviene molto regolarmente: dapprima si riempiono gli stati s e poi gli stati p per ogni numero quantico principale n. Regolari sono anche le configurazioni elettroniche degli ioni di questi elementi (finché nella ionizzazione non vengono toccati gli elettroni degli strati d e f): ogni ione ha la configurazione corrispondente all'atomo che lo precede. Per esempio, lo ione Mg^+ ha la configurazione dell'atomo Na, lo ione Mg^{++} quella di Ne.

Veniamo ora agli elementi dei gruppi intermedi. Il riempimento degli strati $3d$, $4d$, $5d$ avviene nei gruppi di elementi chiamati,

rispettivamente, *gruppi del ferro, del palladio e del platino.* Nella tabella 4 sono rappresentate le configurazioni elettroniche e i ter-

Tabella 4

Configurazioni elettroniche degli atomi degli elementi dei gruppi del ferro, del palladio e del platino

Gruppo del ferro

Strati di Ar +	$_{21}$Sc	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni
	$3d4s^2$ $^2D_{3/2}$	$3d^24s^2$ $^3F_2$	$3d^34s^2$ $^4F_{3/2}$	$3d^54s$ $^7S_3$	$3d^54s^2$ $^6S_{5/2}$	$3d^64s^2$ $^5D_4$	$3d^74s^2$ $^4F_{9/2}$	$3d^84s^2$ $^3F_4$

Gruppo del palladio

Strati di Kr +	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc	$_{44}$Ru	$_{45}$Rh	$_{46}$Pd
	$4d5s^2$ $^2D_{3/2}$	$4d^25s^2$ $^3F_2$	$4d^45s$ $^6D_{1/2}$	$4d^55s$ $^7S_3$	$4d^55s^2$ $^6S_{5/2}$	$4d^75s$ $^5F_5$	$4d^85s$ $^4F_{9/2}$	$4d^{10}$ $^1S_0$

Gruppo del platino

Strati di Xe +	$_{57}$La							
	$5d6s^2$ $^2D_{3/2}$							
Strati di Xe + + $4f^{14}$ +	$_{71}$Lu	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re	$_{76}$Os	$_{77}$Ir	$_{78}$Pt
	$5d6s^2$ $^2D_{3/2}$	$5d^26s^2$ $^3F_2$	$5d^36s^2$ $^4F_{3/2}$	$5d^46s^2$ $^5D_0$	$5d^56s^2$ $^6S_{5/2}$	$5d^66s^2$ $^5D_4$	$5d^76s^2$ $^4F_{9/2}$	$5d^96s$ $^3D_3$

mini degli atomi di questi gruppi, noti dai dati spettroscopici sperimentali.

Come risulta da queste tabelle, il riempimento degli strati *d* è meno regolare di quello degli strati *s* e *p* negli atomi degli elementi dei gruppi principali. Il tratto caratteristico qui è la « competizione » fra gli stati *s* e *d*. Essa si manifesta nel fatto che, in luogo della successione regolare di configurazioni del tipo d^ps^2 con le *p* crescenti, spesso appaiono piú favorite configurazioni del tipo $d^{p+1}s$ o d^{p+2}.

Per esempio, nel gruppo del ferro l'atomo Cr ha la configurazione $3d^5 4s$ e non $3d^4 4s^2$; dopo Ni con otto elettroni d segue immediatamente l'atomo Cu con lo strato d completamente riempito (e attribuito perciò ai gruppi principali). La stessa mancanza di regolarità si osserva anche a proposito dei termini degli ioni: le configurazioni elettroniche degli ioni non coincidono di solito con la configurazione degli atomi che li precedono. Per esempio, lo ione V^+ ha la configurazione $3d^4$ (e non $3d^2 4s^2$ come l'atomo Ti), lo ione Fe^+ ha la configurazione $3d^6 4s$ (invece della configurazione $3d^5 4s^2$ dell'atomo Mn). Notiamo che tutti gli ioni, che si trovano allo stato naturale nei cristalli e nelle soluzioni, contengono negli strati incompleti soltanto gli elettroni d (anziché s e p). Cosí, il ferro si incontra nei cristalli e nelle soluzioni soltanto sotto forma di ioni Fe^{++} e Fe^{+++} con le configurazioni $3d^3$ e $3d^5$, rispettivamente.

Una situazione analoga si rivela anche nel riempimento dello strato $4f$ che ha luogo nella serie degli elementi chiamati delle *terre rare* (tabella 5)[1]. Anche il riempimento dello strato $4f$ si effettua in modo non del tutto regolare, essendo caratterizzato dalla competizione fra gli stati $4f$, $5d$ e $6s$.

Tabella 5

Configurazioni elettroniche degli atomi degli elementi delle terre rare

Strati di Xe +	$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu	
	$4f5d6s^2$ $^1G_4$	$4f^3 6s^2$ $^4I_{9/2}$	$4f^4 6s^2$ $^5I_4$	$4f^5 6s^2$ $^6H_{5/2}$	$4f^6 6s^2$ $^7F_0$	$4f^7 6s^2$ $^8S_{7/2}$	
	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tu	$_{70}$Yb
	$4f^7 5d6s^2$ $^9D_2$	$4f^9 6s^2$ $^6H_{15/2}$	$4f^{10} 6s^2$ $^5I_8$	$4f^{11} 6s^2$ $^4I_{15/2}$	$4f^{12} 6s^2$ $^3H_6$	$4f^{13} 6s^2$ $^2F_{7/2}$	$4f^{14} 6s^2$ $^1S_0$

L'ultimo gruppo degli elementi intermedi inizia con l'attinio. In questo gruppo avviene il riempimento degli strati $6d$ e $5f$, come nel gruppo degli elementi delle terre rare (tabella 6).

Per terminare questo paragrafo, soffermiamoci su un'interessante applicazione del metodo di Thomas-Fermi. Abbiamo visto che gli elettroni compaiono nello strato p per la prima volta nel quinto

[1]) Nei corsi di chimica, Lu è usualmente annoverato fra gli elementi delle terre rare. Non è corretto, perché in esso lo strato $4f$ è già completo; Lu deve essere attribuito al gruppo del platino, come nella tabella 4.

Tabella 6

Configurazioni elettroniche degli atomi del gruppo degli attinidi

Strati di Rn^+	$_{89}Ac$	$_{90}Th$	$_{91}Pa$	$_{92}U$	$_{93}Np$	$_{94}Pu$	$_{95}Am$	$_{96}Cm$
	$6d7s^2$ $^2D_{3/2}$	$6d^27s^2$ $^3F_2$	$5f^26d7s^2$ $^4K_{11/2}$	$5f^36d7s^2$ $^5L_6$	$5f^46d7s^2$ $^6L_{11/2}$	$5f^67s^2$ $^7F_0$	$7f^77s^2$ $^8S_{7/2}$	$5f^76d7s^2$ $^9D_2$

elemento (B), gli elettroni d compaiono per $Z = 21$ (Sc) e gli elettroni f per $Z = 58$ (Ce). Questi valori di Z si possono predire con il metodo di Thomas-Fermi nel modo seguente.

Un elettrone con momento angolare orbitale l in un atomo complesso si muove avendo per « energia potenziale efficace »[1])

$$U_l(r) = -\varphi(r) + \frac{(l+1/2)^2}{2r^2}.$$

Il primo termine è l'energia potenziale nel campo elettrico descritto dal potenziale di Thomas-Fermi $\varphi(r)$. Il secondo termine, invece, è l'energia centrifuga, dove in luogo di $l(l+1)$ scriviamo $(l+1/2)^2$, essendo il moto quasi-classico. Poiché l'energia totale dell'elettrone nell'atomo è negativa, è chiaro che se (per i valori dati di Z e di l) $U_l(r) > 0$ per tutti gli r, l'atomo considerato non può avere elettroni aventi il momento angolare l in questione. Se si considera un certo determinato valore di l e si fa variare Z, risulterà che per Z troppo piccoli si avrà effettivamente ovunque $U_l(r) > 0$. Al crescere di Z arriva il momento in cui la curva $U_l = U_l(r)$ è tangente all'asse delle ascisse, e per Z ancora piú grandi si ha una regione in cui $U_l(r) < 0$. In tal modo, il momento in cui nell'atomo compaiono elettroni con il valore di l prescelto è determinato dalla condizione che la curva $U_l(r)$ sia tangente all'asse delle ascisse, cioè dalle equazioni

$$U_l(r) = -\varphi + \frac{(l+1/2)^2}{2r^2} = 0, \quad U_l'(r) = -\varphi'(r) - \frac{(l+1/2)^2}{r^3} = 0.$$

Sostituendovi l'espressione (70,6) per il potenziale, otteniamo le equazioni

$$Z^{2/3}\frac{\chi(x)}{x} = \left(\frac{4}{3\pi}\right)^{2/3}\frac{(l+1/2)^2}{x^2},$$
$$Z^{2/3}\frac{x\chi'(x)-\chi(x)}{x} = -2\left(\frac{4}{3\pi}\right)^{2/3}\frac{(l+1/2)^2}{x^2}. \qquad (73,2)$$

[1]) Come nel § 70, si fa uso delle unità atomiche.

Dividendo la seconda di queste equazioni membro a membro per la prima, troviamo per x l'equazione

$$\frac{\chi'(x)}{\chi(x)} = -\frac{1}{x},$$

quindi calcoliamo Z a partire dalla prima delle equazioni (73,2). Il calcolo numerico dà

$$Z = 0{,}155\,(2l+1)^3.$$

Questa formula determina i valori di Z per i quali nell'atomo compaiono per la prima volta elettroni con l prescelto (con un errore inferiore al 10%).

Si ottengono valori assolutamente esatti se in luogo del coefficiente 0,155 si prende 0,17:

$$Z = 0{,}17\,(2l+1)^3. \tag{73,3}$$

Per $l = 1, 2, 3$ questa formula dà, arrotondando ai numeri interi piú vicini, proprio i valori esatti 5, 21, 58. Per $l = 4$, la formula (73,3) dà $Z = 124$; questo significa che gli elettroni g dovrebbero comparire per la prima volta soltanto nel 124-esimo elemento.

§ 74. *Termini Röntgen*

L'energia di legame degli elettroni interni dell'atomo è cosí grande che, se uno di questi elettroni passa ad uno strato esterno incompleto (o addirittura esce dall'atomo), l'atomo eccitato (o lo ione) diventa meccanicamente instabile rispetto alla ionizzazione che si accompagna alla riorganizzazione dello strato elettronico e alla formazione di uno ione stabile. Tuttavia, poiché le interazioni elettrostatiche nell'atomo sono relativamente deboli, la probabilità di una tale transizione è piuttosto piccola, cosicché la vita media τ dello stato eccitato è grande. Quindi la « larghezza » del livello $\hbar/\tau$ (vedi § 44) risulta sufficientemente piccola perché abbia senso considerare le energie dell'atomo con un elettrone interno eccitato come livelli energetici discreti di stati « quasi-stazionari » dell'atomo. Questi livelli si chiamano *termini Röntgen*[1]).

I termini Röntgen si classificano in primo luogo indicando lo strato da cui è uscito l'elettrone o in cui, come si dice, si è formata una «lacuna». Dove esattamente finisce l'elettrone non ha importanza perché l'energia dell'atomo non ne risente in alcun modo.

Il momento angolare totale dell'insieme degli elettroni che riempiono uno strato è nullo. Dopo l'uscita di un elettrone, lo strato acquista un certo momento angolare j. Per lo strato (n, l) il momento

[1]) Questa denominazione è dovuta al fatto che le transizioni fra questi livelli portano all'emissione da parte dell'atomo di radiazioni Röntgen.

j può assumere i valori $l \pm 1/2$. Otteniamo cosí dei livelli che si potrebbero indicare con $1s_{1/2}$, $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, . . ., dove il valore j è opposto come indice al simbolo che indica il posto della «lacuna». Sono però universalmente usati simboli speciali con la seguente corrispondenza:

$$\begin{array}{cccccccccc} 1s_{1/2}, & 2s_{1/2}, & 2p_{1/2}, & 2p_{3/2}, & 3s_{1/2}, & 3p_{1/2}, & 3p_{3/2}, & 3d_{3/2}, & 3d_{5/2}, & \ldots \\ K & L_{\mathrm{I}} & L_{\mathrm{II}} & L_{\mathrm{III}} & M_{\mathrm{I}} & M_{\mathrm{II}} & M_{\mathrm{III}} & M_{\mathrm{IV}} & M_{\mathrm{V}} & \ldots \end{array}$$

I livelli con $n = 4, 5, 6$ sono indicati in modo analogo con le lettere N, O, P.

I livelli con n identici (indicati con una stessa lettera maiuscola) sono disposti l'uno vicino all'altro e lontano dai livelli con n diverso. Questo perché grazie alla relativa vicinanza degli elettroni interni al nucleo, il campo in cui essi si trovano è il campo praticamente non schermato del nucleo. Di conseguenza i loro stati sono stati idrogenoidi e la loro energia, in prima approssimazione, è uguale a $-Z^2/2n^2$ (in unità atomiche), cioè dipende solo da n.

Se si tiene conto degli effetti relativistici, si perviene alla separazione dei termini con j diversi (cfr. con quanto detto nel § 72 sulla struttura fine dei livelli dell'idrogeno); per esempio, L_{I} e L_{II} si separano da L_{III}; M_{I} e M_{II} da M_{III} e M_{IV}. Tali coppie di livelli si chiamano doppietti *relativistici*.

La separazione dei termini con l diversi e con j identici (per esempio, L_{I} da L_{II}, M_{I} da M_{II}) è dovuta alla deviazione del campo, in cui si trovano gli elettroni interni, rispetto al campo coulombiano del nucleo, alla presenza dell'interazione dell'elettrone con gli altri elettroni. Tali doppietti si chiamano di *schermaggio*. Il termine correttivo principale per l'energia « idrogenoide » dell'elettrone nasce dal potenziale creato dagli altri elettroni nella regione vicina al nucleo; esso è proporzionale a $Z^{4/3}$ (vedi la (70,8)). Ma poiché questa correzione non dipende né da n né da l, essa non incide sugli intervalli fra i livelli. Quindi i termini correttivi principali nelle differenze dei livelli sono legati all'interazione di un elettrone con gli elettroni piú vicini. Poiché per le distanze fra gli elettroni interni si ha $r \sim 1/Z$ (raggio di Bohr nel campo di carica Z), l'energia di questa interazione è $\sim 1/r \sim Z$. Tenendo conto di questa correzione, si può scrivere, con la stessa approssimazione, l'energia del termine Röntgen nella forma $-(Z-\delta)^2/2n^2$, dove $\delta = \delta(n, l)$ è una grandezza piccola (rispetto a Z) che si può considerare come misura dello schermaggio della carica del nucleo.

Accanto ai termini Röntgen con una sola «lacuna», negli strati elettronici possono esistere anche termini con due e tre «lacune». Poiché l'interazione spin-orbita degli elettroni interni è forte, le «lacune» sono legate l'una all'altra secondo il tipo di accoppiamento jj.

La larghezza di un termine Röntgen è determinata dalla somma delle probabilità di tutti i processi possibili di riorganizzazione dello strato elettronico dell'atomo con riempimento della data «lacuna». Negli atomi pesanti, il ruolo principale è svolto dalle transizioni della «lacuna» dallo strato dato a uno strato superiore (cioè dalle transizioni inverse degli elettroni), che sono accompagnate dall'emissione di un quanto Röntgen. Le probabilità di queste transizioni « radiative », e con esse la parte corrispondente della larghezza del livello, crescono rapidamente, come Z^4, con il numero atomico, ma decrescono (per Z dato) andando dai livelli piú profondi a quelli meno profondi.

Per gli atomi piú leggeri (e per i livelli superiori), un ruolo essenziale, anzi il ruolo prevalente, è svolto dalle transizioni non radiative nelle quali l'energia liberata quando un elettrone piú alto occupa una «lacuna», serve per espellere dall'atomo un altro elettrone interno (il cosiddetto *effetto Auger*); in seguito a tale processo l'atomo resta in uno stato con due «lacune». Le probabilità di questi processi e il loro contributo alla larghezza del livello non dipendono, in prima approssimazione (in $1/Z$), dal numero atomico (vedi il problema)[1].

PROBLEMA

Determinare la legge della dipendenza della larghezza di Auger dei termini Röntgen dal numero atomico, nel caso di valori sufficientemente grandi di quest'ultimo.

Soluzione. La probabilità di una transizione di Auger è proporzionale a quadrato dell'elemento di matrice della forma

$$M = \int\int \psi_1'^* \psi_2'^* V \psi_1 \psi_2 \, dV_1 \, dV_2,$$

dove ψ_1, ψ_2 e ψ_1', ψ_2' sono le funzioni d'onda iniziali e finali dei due elettroni che partecipano alla transizione, e $V = e^2/r_{12}$ è l'energia della loro mutua interazione. Per Z sufficientemente grandi, le funzioni d'onda degli elettroni interni si possono considerare idrogenoidi e si può quindi trascurare il fatto che il campo del nucleo è schermato dagli elettroni (idrogenoide è anche la funzione d'onda dell'elettrone di ionizzazione nella regione interna dell'atomo, che è quella piú importante per l'integrale M). Se si fanno i calcoli esprimendo tutte le grandezze in unità coulombiane (con la costante $\alpha = Ze^2$; vedi § 36), l'unica grandezza dipendente da Z nell'integrale M sarà $V = 1/Zr_{12}$, cosicché $M \backsim 1/Z$. La probabilità di transizione, e con essa la larghezza Auger del livello ΔE, sarà proporzionale a Z^{-2}. Tornando alle unità usuali (l'unità coulombiana di energia è $Z^2me^4/\hbar^2$), troviamo che ΔE non dipende da Z.

---

[1]) A titolo d'esempio indichiamo che la larghezza Auger del livello K è all'incirca di 1 eV e per livelli superiori arriva a $\sim$10 eV.

§ 75. *Momenti di multipolo*

Nella teoria classica le proprietà elettriche di un sistema sono caratterizzate dai suoi momenti multipolari di vario ordine, che si esprimono in funzione delle cariche e delle coordinate delle particelle. Nella teoria quantistica le definizioni di queste grandezze conservano la stessa forma, ma le grandezze devono essere considerate come operatori.

Il primo dei momenti multipolari è *il momento dipolare* definito come il vettore

$$\mathbf{d} = \sum e\mathbf{r}$$

(la somma è estesa a tutte le particelle del sistema; per brevità omettiamo l'indice che numera le particelle). La matrice di questo operatore, come di ogni vettore polare (vedi § 30), ha elementi non nulli soltanto per le transizioni fra stati di parità diversa. Per questa ragione, sono nulli tutti gli elementi diagonali. In altre parole, sono nulli i valori medi del momento dipolare di un sistema qualsiasi di particelle (per esempio, dell'atomo) negli stati stazionari[1]).

È evidente che lo stesso vale in generale per tutti i momenti 2^l-polari con valori dispari di l. Le componenti di un tale momento rappresentano polinomi di grado dispari (l-esimo) nelle coordinate, che, come le componenti di un vettore polare, cambiano di segno nell'inversione delle coordinate; quindi anche per esse vale la stessa regola di selezione rispetto alla parità.

Il momento di quadrupolo di un sistema è definito come il tensore simmetrico

$$Q_{ik} = \sum e\,(3x_i x_k - \delta_{ik}\mathbf{r}^2) \tag{75,1}$$

dove la somma dei termini diagonali è nulla. La determinazione dei valori di queste grandezze in questo o in quello stato del sistema (per esempio, di un atomo) richiede che l'operatore (75,1) sia mediato rispetto alla funzione d'onda corrispondente. È opportuno prendere questa media in due tappe (cfr. § 72).

Indichiamo con $\hat{Q}_{ik}$ l'operatore del momento di quadrupolo mediato rispetto agli stati elettronici con valore dato del momento totale J (ma non della sua proiezione M_J).

---

[1]) Per evitare malintesi sottolineiamo che si tratta di un sistema isolato di particelle, o di un sistema di particelle in un campo elettrico esterno a simmetria centrale. Cosí, se i nuclei sono considerati « fissi », l'asserzione generale formulata è valida per la corteccia elettronica dell'atomo, ma non della molecola.

Si suppone ancora che, oltre alla degenerazione secondo le direzioni del momento angolare totale, non esiste alcuna degenerazione addizionale (« accidentale »). In caso contrario, si possono formare funzioni d'onda degli stati stazionari tali che non abbiano una parità determinata e gli elementi diagonali corrispondenti del momento di dipolo non si debbono annullare.

L'operatore cosí mediato può essere espresso soltanto dagli operatori delle grandezze che caratterizzano lo stato dell'intero atomo. L'unico vettore di questo tipo è il « vettore » $\hat{\mathbf{J}}$. Quindi l'operatore $\hat{Q}_{ik}$ deve avere la forma

$$\hat{Q}_{ik} = \frac{3Q}{2J(2J-1)}\left(\hat{J}_i\hat{J}_k + \hat{J}_k\hat{J}_i - \frac{2}{3}\hat{\mathbf{J}}^2\delta_{ik}\right), \tag{75,2}$$

dove l'espressione tra parentesi è formata in modo tale da essere simmetrica rispetto agli indici i, k e da annullarsi nella contrazione rispetto a questa coppia di indici (sul significato del coefficiente Q vedi piú avanti). Gli operatori $\hat{J}_i$ vanno intesi qui come matrici già note (§§ 27, 54) rispetto a stati con diversi valori di M_J; è ovvio che l'operatore $\hat{\mathbf{J}}^2$ si può sostituire semplicemente con il suo autovalore $J(J+1)$.

Poiché le tre componenti del momento $\mathbf{J}$ non possono avere contemporaneamente valori determinati, questo vale anche per le componenti del tensore Q_{ik}. Per la componente Q_{zz} abbiamo

$$\hat{Q}_{zz} = \frac{3Q}{J(2J-1)}\left(\hat{J}_z^2 - \frac{1}{3}\hat{\mathbf{J}}^2\right).$$

Per stati con valori dati $\mathbf{J}^2 = J(J+1)$ e $J_z = M_J$, anche Q_{zz} ha un valore determinato:

$$Q_{zz} = \frac{3Q}{J(2J-1)}\left[M_J^2 - \frac{1}{3}J(J+1)\right]. \tag{75,3}$$

Per $M_J = J$ (il momento è diretto « interamente » secondo l'asse z), abbiamo $Q_{zz} = Q$; questa grandezza si chiama di solito semplicemente momento di quadrupolo.

Per $J = 0$ tutti gli elementi delle matrici del momento sono nulli, cosicché scompaiono anche gli operatori (75,2). Essi si annullano identicamente anche per $J = 1/2$. È facile convincersene moltiplicando direttamente le matrici di Pauli (55,7) che rappresentano le matrici delle componenti di ogni momento angolare uguale a 1/2.

Questa circostanza non è casuale, ma è un caso particolare della regola generale: il tensore del momento 2^l-polare (con l pari) è diverso da zero soltanto per gli stati del sistema con momento angolare totale

$$J \geqslant l/2. \tag{75,4}$$

Il tensore del momento 2^l-polare è un tensore irriducibile di rango l (vedi vol. II, *Teoria dei campi* § 41), e la condizione (75,4) è una conseguenza delle regole generali di selezione di tali tensori rispetto al momento angolare per gli elementi di matrice, ossia è la condizione per cui gli elementi di matrice diagonali possono essere differenti da zero (§ 107). Come è stato detto sopra, la regola di selezione rispetto alle parità richiede allora che l sia pari.

Occorre anche tener conto che i momenti multipolari elettrici sono grandezze puramente « orbitali » (i loro operatori non contengono operatori di spin). Quindi, se si può trascurare l'interazione spin-orbita, cosicché L e S si conservano separatamente, gli elementi di matrice dei momenti multipolari obbediscono alle regole di selezione non soltanto rispetto al numero quantico J, ma anche rispetto a L.

PROBLEMI

1. Trovare il legame fra gli operatori del momento di quadrupolo dell'atomo negli stati corrispondenti ai diversi componenti della struttura fine del livello (cioè agli stati con diversi valori di J per valori dati di L e S).

Soluzione. Negli stati con L e S dati l'operatore del momento di quadrupolo, come grandezza puramente orbitale, dipende solo dall'operatore $\hat{\mathbf{L}}$ e si esprime quindi con la stessa formula (75,2) sostituendo $\hat{\mathbf{J}}$ con $\hat{\mathbf{L}}$ (e con un'altra costante Q). L'operatore (75,2) si deduce da esso mediando rispetto allo stato con il dato J:

$$\begin{aligned}\hat{Q}_{ik} &= \frac{3Q_J}{2J(2J-1)}\left[\hat{J}_i\hat{J}_k+\hat{J}_k\hat{J}_i-\frac{2}{3}J(J+1)\,\delta_{ik}\right]= \\ &= \frac{3Q_L}{2L(2L-1)}\left[\overline{\hat{L}_i\hat{L}_k}+\overline{\hat{L}_k\hat{L}_i}-\frac{2}{3}L(L+1)\,\delta_{ik}\right].\end{aligned} \tag{1}$$

Si chiede di trovare il legame fra i coefficienti Q_J e Q_L. A questo scopo, moltiplichiamo l'uguaglianza (1) a sinistra per $\hat{J}_i$ e a destra per $\hat{J}_k$ (sommando su i e k) e passiamo agli autovalori degli operatori diagonali. Allora

$$\hat{J}_i\hat{L}_i\hat{L}_k\hat{J}_k=(\mathbf{JL})^2$$

dove, secondo la formula (31,4),

$$2\mathbf{JL}=J(J+1)+L(L+1)-S(S+1).$$

D'altra parte, il prodotto $\hat{J}_i\hat{L}_k\hat{L}_i\hat{J}_k$ si trasforma mediante le formule

$$\{\hat{L}_i,\hat{L}_k\}=ie_{ikl}\hat{L}_l,\quad \{\hat{J}_i,\hat{L}_l\}=ie_{ilm}\hat{L}_m,$$

come è stato fatto nel problema del § 29, e dà

$$\hat{J}_i\hat{L}_k\hat{L}_i\hat{J}_k=(\mathbf{JL})^2-(\mathbf{JL}).$$

Analogamente

$$\hat{J}_i\hat{J}_i\hat{J}_k\hat{J}_k=(\mathbf{J}^2)^2,\quad \hat{J}_i\hat{J}_k\hat{J}_i\hat{J}_k=\mathbf{J}^2(\mathbf{J}^2-1).$$

Dalla (1) si ricava finalmente la seguente relazione:

$$Q_J=Q_L\frac{3(\mathbf{JL})(2\mathbf{JL}-1)-2J(J+1)L(L+1)}{(J+1)(2J+3)L(2L-1)}. \tag{2}$$

In particolare, per $S=1/2$, questa formula dà

$$\begin{aligned}Q_J&=Q_L && \text{per } J=L+\frac{1}{2},\\ Q_J&=Q_L\frac{(L-1)(2L+3)}{L(2L+1)} && \text{per } J=L-\frac{1}{2}.\end{aligned} \tag{3}$$

2. Esprimere il momento di quadrupolo dell'elettrone (carica $-|e|$) con momento orbitale l in funzione della sua distanza quadratica media dal centro.

Soluzione. Occorre calcolare il valore medio dell'espressione

$$Q_{zz} = -|e|\, r^2 (3\cos^2\theta - 1) = -|e|\, r^2 (3n_z^2 - 1)$$

rispetto allo stato con dato momento orbitale l e proiezione del momento $m = l$. Il valore medio del fattore angolare è dato direttamente dalla formula dedotta nel problema del § 29 (dove $\hat{l}_z$ va sostituito con l), e si trova infine

$$Q_l = |e|\, \overline{r^2}\, \frac{2l}{2l+3}. \tag{4}$$

Il segno di questa grandezza è opposto, come doveva essere, al segno della carica dell'elettrone: la particella che si muove con momento angolare diretto lungo l'asse z si trova essenzialmente vicino al piano $z = 0$ e, di conseguenza, $\overline{\cos^2\theta} < 1/3$.

Per un elettrone con valore dato di $j = l \pm 1/2$, il passaggio mediante la (3) dà

$$Q_j = |e|\, \overline{r^2}\, \frac{2j-1}{2j+2}. \tag{5}$$

3. Determinare il momento di quadrupolo di un atomo (nello stato fondamentale) in cui tutti i ν elettroni fuori degli strati completi, si trovano in stati equivalenti con momento orbitale l.

Soluzione. Poiché il momento di quadrupolo totale degli strati completi è nullo, l'operatore del momento di quadrupolo dell'atomo è dato dalla somma

$$\hat{Q}_{ik} = \frac{3|e|\,\overline{r^2}}{(2l-1)(2l+3)} \sum \left[\hat{l}_i \hat{l}_k + \hat{l}_k \hat{l}_i - \frac{2}{3}\, l(l+1)\, \delta_{ik} \right],$$

estesa ai ν elettroni esterni (abbiamo usato qui la formula (4)).

Supponiamo dapprima che $\nu \leqslant 2l + 1$, cioè che al piú lo strato sia riempito per metà. Allora, secondo la regola di Hund (§ 67), gli spin di tutti i ν elettroni sono paralleli (cosicché $S = \nu/2$). Questo significa che la funzione d'onda di spin dell'atomo è simmetrica e, di conseguenza, la funzione d'onda delle coordinate è antisimmetrica rispetto a questi elettroni. Quindi, tutti gli elettroni devono avere valori diversi di m, cosicché il valore massimo possibile di M_L (e di L che coincide con esso) è

$$L = (M_L)_{\max} = \sum_{m=l-\nu+1}^{l} m = \frac{1}{2}\nu(2l - \nu + 1).$$

Il valore Q_L cercato è l'autovalore Q_{zz} per $M_L = L$. Abbiamo perciò

$$Q_L = \frac{6|e|\,\overline{r^2}}{(2l-1)(2l+3)} \sum_{m=l-\nu+1}^{l} \left[m^2 - \frac{l(l+1)}{3} \right],$$

da cui, dopo aver calcolato la somma,

$$Q_L = \frac{2l(2l-2\nu+1)}{(2l-1)(2l+3)}\, |e|\, \overline{r^2}. \tag{6}$$

Il passaggio definitivo da Q_L a Q_J si fa in accordo con la formula (2).

Il caso di un atomo il cui strato esterno è occupato per piú della metà si riduce al caso precedente, considerando le «lacune» in luogo degli elettroni; perciò la risposta è data dalla stessa formula (6) presa con il segno globale cambiato (la carica della «lacuna» è $+|e|$), e per ν occorre intendere ora non il numero di elettroni, ma il numero dei posti vacanti nello strato.

§ 76. *Atomo in un campo elettrico*

Se un atomo viene sottoposto ad un campo elettrico esterno, i suoi livelli energetici cambiano; questo fenomeno è detto *effetto Stark*.

In un atomo sottoposto ad un campo elettrico uniforme esterno abbiamo a che fare con un sistema di elettroni che si trovano in un campo a simmetria assiale (il campo del nucleo insieme con il campo esterno). Ne segue che il momento angolare totale dell'atomo, rigorosamente parlando, non si conserva piú; si conserva soltanto la proiezione M_J del momento totale **J** sulla direzione di questo campo. Gli stati con M_J diversi avranno energie diverse, cioè il campo elettrico rimuove la degenerazione secondo le direzioni del momento angolare. Questa rimozione, però, risulta non totale; gli stati che differiscono solo per il segno di M_J restano, come prima, degeneri. Infatti, l'atomo in un campo elettrico omogeneo esterno è simmetrico rispetto alla riflessione in un piano qualsiasi passante per l'asse di simmetria (asse passante per il nucleo e diretto come il campo; nel seguito lo prendiamo come asse z.) Quindi gli stati che si ottengono l'uno dall'altro con tale riflessione devono possedere una stessa energia. Ma nella riflessione in un piano passante per un certo asse il momento angolare rispetto a questo asse cambia di segno (la direzione di una rotazione positiva attorno all'asse si trasforma in quella di una negativa).

Supporremo che il campo elettrico sia sufficientemente debole, perché l'energia addizionale ad esso dovuta sia piccola rispetto alle distanze fra i livelli energetici vicini dell'atomo, nonché rispetto agli intervalli della struttura fine. Allora per calcolare gli spostamenti dei livelli in un campo elettrico, si può ricorrere alla teoria delle perturbazioni, esposta nei §§ 38, 39. Il ruolo di operatore della perturbazione è svolto allora dall'energia del sistema di elettroni nel campo uniforme $\mathcal{E}$, uguale a

$$V = -\mathbf{d}\mathcal{E} = -\mathcal{E}d_z, \tag{76,1}$$

dove **d** è il momento di dipolo del sistema. Nell'approssimazione zero, i livelli energetici sono degeneri (rispetto alla direzione del momento totale); tuttavia, questa degenerazione non è essenziale in questo caso, e, nell'applicazione della teoria delle perturbazioni, si può operare come se si avesse a che fare con livelli non degeneri. Questo segue dal fatto che nella matrice della grandezza d_z (come

pure le componenti z di qualsiasi altro vettore) sono diversi da zero soltanto gli elementi per le transizioni senza cambiamento di M_J (vedi § 29), e perciò gli stati che si distinguono per valori di M_J si comportano indipendentemente l'uno dall'altro quando si applica la teoria delle perturbazioni.

Lo spostamento dei livelli energetici è determinato, in prima approssimazione, dagli elementi di matrice diagonali corrispondenti della perturbazione. Ma gli elementi di matrice diagonali del momento di dipolo sono nulli (§ 75). Quindi la separazione dei livelli in un campo elettrico è un effetto del secondo ordine rispetto al campo[1]. Lo spostamento ΔE_n del livello E_n, come grandezza quadratica rispetto al campo, deve essere espresso da una formula del tipo

$$\Delta E_n = -\frac{1}{2}\alpha_{ik}^{(n)}\mathscr{E}_i\mathscr{E}_k, \tag{76,2}$$

dove $\alpha_{ik}^{(n)}$ è un tensore simmetrico; scegliendo l'asse z nella direzione del campo, otteniamo

$$\Delta E_n = -\frac{1}{2}\alpha_{zz}^{(n)}\mathscr{E}^2. \tag{76,3}$$

Il tensore $\alpha_{ik}^{(n)}$ rappresenta al tempo stesso *la polarizzabilità* dell'atomo in un campo elettrico esterno. Infatti, intendendo nella formula generale (11,16) sotto i parametri λ le componenti del vettore $\mathscr{E}$ e ponendo $\hat{H} = \hat{H}_0 - \mathscr{E}_i d_i$, troviamo che il valore medio del momento dipolare dell'atomo, indotto dal campo, è

$$\bar{d}_i^{(n)} = \frac{\partial \Delta E_n}{\partial \mathscr{E}_i}.$$

Sostituendovi la (76,2), otteniamo

$$\bar{d}_i^{(n)} = \alpha_{ik}^{(n)}\mathscr{E}_k. \tag{76,4}$$

Il calcolo della polarizzabilità va eseguito secondo le regole generali della teoria delle perturbazioni. Secondo la formula della seconda approssimazione (38,10), abbiamo

$$\alpha_{ik}^{(n)} = -2\sum_m{}' \frac{(d_i)_{nm}(d_k)_{mn}}{E_n - E_m}. \tag{76,5}$$

La polarizzabilità dell'atomo dipende dal suo stato (imperturbato), nonché dal numero quantico M_J. Quest'ultima dipendenza

[1]) Fa eccezione l'atomo d'idrogeno per il quale l'effetto Stark è lineare rispetto al campo (vedi il paragrafo seguente). Come l'idrogeno, in campi sufficientemente intensi, si comportano anche gli atomi di altri elementi che si trovano in stati fortemente eccitati (e che sono quindi idrogenoidi, vedi § 68).

può essere determinata in forma generale. I valori $\alpha_{ik}^{(n)}$ per diversi M_J si possono considerare come autovalori dell'operatore

$$\hat{\alpha}_{ik}^{(n)} = \alpha_n \delta_{ik} + \beta_n \left(\hat{J}_i \hat{J}_k + \hat{J}_k \hat{J}_i - \frac{2}{3} \delta_{ik} \hat{\mathbf{J}}^2 \right) ; \qquad (76,6)$$

questa è la forma generale di un tensore simmetrico di rango due dipendente dal vettore $\hat{\mathbf{J}}$ (cfr. § 75). Dalle (76,3) e (76,6) abbiamo

$$\Delta E_n = -\frac{\mathscr{E}^2}{2} \left\{ \alpha_n + 2\beta_n \left[M_J^2 - \frac{1}{3} J(J+1) \right] \right\} . \qquad (76,7)$$

Sommando su tutti i valori di M_J, il secondo termine entro le parentesi graffe si annulla, cosicché il primo termine rappresenta lo spostamento generale del « baricentro » del livello separato. Notiamo anche che, secondo la (76,7), il livello con $J = 1/2$ non si separa, conformemente al teorema di Kramers (§ 60).

Se l'atomo si trova in un campo esterno non omogeneo (che varia poco su una distanza dell'ordine delle dimensioni dell'atomo), può anche aver luogo una separazione lineare rispetto al campo, dovuta al momento di quadrupolo dell'atomo. L'operatore di interazione di quadrupolo del sistema con il campo ha la forma corrispondente all'espressione classica dell'energia di quadrupolo (vedi vol. II, *Teoria dei campi*, § 42):

$$\hat{V} = \frac{1}{6} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \, \partial x_k} \hat{Q}_{ik}, \qquad (76,8)$$

dove φ è il potenziale del campo elettrico (è sottinteso che le derivate sono calcolate nel punto in cui si trova l'atomo).

PROBLEMI

1. Determinare la dipendenza da J della separazione Stark dei diversi componenti di un multipletto.

Soluzione. È opportuno risolvere il problema invertendo l'ordine di sovrapposizione delle perturbazioni; consideriamo dapprima la separazione Stark dei livelli senza struttura fine, poi introduciamo l'interazione spin-orbita. Poiché lo spin dell'atomo non interagisce con il campo elettrico esterno, la separazione Stark del livello con un dato momento orbitale L è determinata da una formula del tipo (76,2) con un tensore $\hat{\alpha}_{ik}$ che si esprime in funzione dell'operatore $\hat{\mathbf{L}}$, come nella (76,6) si esprime in funzione di $\hat{\mathbf{J}}$:

$$\hat{\alpha}_{ik} = a\delta_{ik} + b \left(\hat{L}_i \hat{L}_k + \hat{L}_k \hat{L}_i - \frac{2}{3} \delta_{ik} \hat{\mathbf{L}}^2 \right)$$

(gli indici n sono ovunque omessi). Dopo aver introdotto l'interazione spin-orbita gli stati dell'atomo devono essere caratterizzati dal momento totale J. La media dell'operatore $\hat{\alpha}_{ik}$ rispetto agli stati con un dato valore J (ma non della sua proiezione M_J) coincide formalmente con la media calcolata nel pro-

blema 1 del § 75. Come risultato, torniamo alle formule (76,6) e (76,7) con le costanti α, β che si esprimono in funzione delle costanti a, b secondo le relazioni

$$\alpha = a, \quad \beta = b\,\frac{3\,(\mathbf{JL})\,[2\,(\mathbf{JL})-1]-2J\,(J+1)\,L\,(L+1)}{J\,(J+1)\,(2J-1)\,(2J+3)}.$$

È determinata cosí la dipendenza della separazione da J (ma, beninteso, non da L e S da cui dipendono ugualmente, come da caratteristiche del termine non separato, le costanti a e b).

2. Determinare la separazione di un doppietto (spin $S = 1/2$) in un campo elettrico arbitrario (non debole).

Soluzione. Se il valore della separazione non è piccolo rispetto all'intervallo fra i componenti del doppietto, la perturbazione del campo elettrico e l'interazione spin-orbita devono essere prese in considerazione contemporaneamente, cioè l'operatore di perturbazione è dato dalla somma:

$$\hat{V} = A\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{L}} - \frac{1}{2}\mathscr{E}^2\left\{a + 2b\left[\hat{L}_z^2 - \frac{1}{3}L\,(L+1)\right]\right\}$$

(cfr. la (72,4) e il problema precedente). Omettendo i termini costanti, inessenziali per la separazione, riscriviamo questo operatore nella forma (vedi la (29,11))

$$\hat{V} = \frac{A}{2}\,[\hat{S}_+\hat{L}_- + \hat{S}_-\hat{L}_+ + 2\hat{S}_z\hat{L}_z] - b\mathscr{E}^2\hat{L}_z^2.$$

Per ogni dato valore di $M \equiv M_J$ gli autovalori di questo operatore sono determinati dalle radici dell'equazione secolare composta dagli elementi di matrice rispetto agli stati $|\,M_L M_S\,\rangle = |\,M \mp 1/2,\ \pm 1/2\,\rangle$. Mediante le formule (27,12) troviamo

$$\langle M-1/2,\ 1/2\,|\,V\,|\,M-1/2,\ 1/2\rangle = \frac{A}{2}\left(M-\frac{1}{2}\right) - b\mathscr{E}^2\left(M-\frac{1}{2}\right)^2,$$

$$\langle M+1/2,\ -1/2\,|\,V\,|\,M+1/2,\ -1/2\rangle = -\frac{A}{2}\left(M+\frac{1}{2}\right) - b\mathscr{E}^2\left(M+\frac{1}{2}\right)^2,$$

$$\langle M-1/2,\ 1/2\,|\,V\,|\,M+1/2,\ -1/2\rangle = \frac{A}{2}\left[\left(L+M+\frac{1}{2}\right)\left(L-M+\frac{1}{2}\right)\right]^{1/2}.$$

Infine (vedi problema 1, § 39), per lo spostamento dei livelli otteniamo

$$\Delta E = -b\mathscr{E}^2M^2 \pm \sqrt{\frac{A^2}{4}\left(L+\frac{1}{2}\right)^2 + b\mathscr{E}^2\,(b\mathscr{E}^2 + A)\,M^2}\,; \qquad (1)$$

sono omessi qui tutti i termini che sono uguali per tutti i componenti del doppietto separato. Questa formula (con i due segni davanti al radicale) si riferisce a tutti i livelli con $|\,M\,| \leqslant L - 1/2$. Al valore $|\,M\,| = L - 1/2$ corrisponde uno solo stato $|\,M_L M_S\rangle$, e lo spostamento del livello è dato semplicemente dall'elemento di matrice diagonale corrispondente. Scegliendo la stessa costante additiva che appare nella (1) troviamo

$$\Delta E = \left(\frac{A}{2} + b\mathscr{E}^2\right)\left(L+\frac{1}{2}\right) - b\mathscr{E}^2\left(L+\frac{1}{2}\right)^2 \qquad (2)$$

(espressione che coincide con il risultato dato dalla formula (1) con un solo segno davanti al radicale).

3. Determinare la separazione di quadrupolo dei livelli in un campo elettrico a simmetria assiale[1]).

---

[1]) Un problema analogo per un campo arbitrario, vedi problema 6, § 103.

Soluzione. In un campo simmetrico rispetto all'asse z si ha

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}=\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2}\equiv a, \qquad \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2}=-2a,$$

le altre derivate seconde sono nulle. L'operatore (76,8) dell'energia di quadrupolo ha la forma

$$\frac{a}{6}(\hat{Q}_{xx}+\hat{Q}_{yy}-2\hat{Q}_{zz})=\frac{Q_a}{2J(2J-1)}(\hat{\mathbf{J}}^2-3\hat{J}_z^2).$$

Sostituendo gli operatori con i loro autovalori, per lo spostamento dei livelli otteniamo

$$\Delta E=a\frac{Q}{2J(2J-1)}[J(J+1)-3M_J^2].$$

4. Calcolare la polarizzabilità dell'atomo d'idrogeno nello stato fondamentale.

Soluzione. Data la simmetria sferica dello stato s, il tensore di polarizzabilità si riduce allo scalare ($\alpha_{ik}=\alpha\delta_{ik}$) per il quale abbiamo, secondo la (76,5),

$$\alpha=-2e^2\sum_k{}' \frac{|z_{0k}|^2}{E_0-E_k}$$

(il momento dipolare dell'elettrone è $d_z=ez$; E_0 è l'energia del livello fondamentale). Introduciamo l'operatore ausiliario $\hat{b}$ secondo la definizione

$$z=\frac{m}{\hbar}\frac{d\hat{b}}{dt}$$

(m è la massa dell'elettrone). Allora $z_{0k}=(im/\hbar^2)(E_0-E_k)\,b_{0k}$ e poi

$$\alpha=\frac{2ime^2}{\hbar^2}\sum_k z_{0k}b_{k0}=\frac{2ime^2}{\hbar^2}(z\hat{b})_{00}. \tag{1}$$

Per calcolare questa grandezza, è sufficiente conoscere il risultato dell'azione di $\hat{b}$ sulla funzione d'onda $\psi_0(r)$.

Secondo la (9,2), abbiamo

$$z\psi_0=\frac{m}{\hbar}\frac{d\hat{b}}{dt}\psi_0=\frac{im}{\hbar}(\hat{H}\hat{b}-\hat{b}\hat{H})\psi_0.$$

Indicando la funzione $\hat{b}\psi_0$ con $b(\mathbf{r})\psi_0$ e tenendo conto che ψ_0 soddisfa l'equazione $\hat{H}\psi_0=E_0\psi_0$, dove $\hat{H}=-\hbar^2\Delta/2m+U(\mathbf{r})$, otteniamo per $b(\mathbf{r})$ l'equazione differenziale

$$\frac{1}{2}\psi_0\Delta b+\nabla b\nabla\psi_0=iz\psi_0.$$

Con la sostituzione di $b=\cos\theta f(r)$ (dove θ è l'angolo polare in coordinate sferiche, $z=r\cos\theta$) questa equazione si riduce alla forma

$$\frac{f''}{2}+\frac{f'}{r}-\frac{f}{r^2}+\frac{\psi_0'}{\psi_0}f'=ir. \tag{2}$$

La sua soluzione deve soddisfare la condizione di finitezza $f\psi_0$ per $r\to 0$ ed $r\to\infty$.

Per lo stato fondamentale dell'atomo d'idrogeno si ha $\psi_0 = \exp(-r/a_B)/\sqrt{\pi}$ ($a_B = \hbar^2/me^2$ è il raggio di Bohr). La soluzione della (2) che soddisfa la condizione posta è $f = -ira_B\left(a_B + \frac{r}{2}\right)$. Applicando la formula (1), troviamo ora che[1])

$$\alpha = \frac{2i}{a_B}(rf\cos^2\theta)_{00} = \frac{2i}{3a_B}(rf)_{00} = \frac{9}{2}a_B^3.$$

5. Calcolare la polarizzabilità di un elettrone che si trova nello stato legato s in una buca di potenziale di raggio d'azione a tale che $a\varkappa \ll 1$, dove $\varkappa = \sqrt{2m\,|E_0|}/\hbar$, $|E_0|$ è l'energia di legame dell'elettrone.

Soluzione. Data la condizione $a\varkappa \ll 1$, nel calcolo dell'elemento di matrice $(zb)_{00}$ si può trascurare la regione interna della buca e usare in tutto lo spazio la funzione d'onda

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{\varkappa}{2\pi}}\,\frac{e^{-\varkappa r}}{r},$$

che si riferisce alla regione esterna della buca (la normalizzazione di questa funzione tiene anche conto della condizione $\varkappa a \ll 1$; piú dettagliatamente vedi § 133). L'equazione (2) del problema precedente assume la forma

$$\frac{f''}{2} - \varkappa f' - \frac{f}{r^2} = ir$$

e la sua soluzione, che soddisfa le condizioni al contorno è $f = -ir^2/2\varkappa$. Il calcolo secondo la formula (1) porta al risultato:

$$\alpha = \frac{me^2}{4\hbar^2\varkappa^4}.$$

§ 77. *L'atomo d'idrogeno in un campo elettrico*

A differenza dei livelli degli altri atomi, i livelli dell'atomo d'idrogeno subiscono in un campo elettrico omogeneo una separazione proporzionale alla prima potenza del campo (*effetto Stark lineare*). Questo è dovuto alla presenza di una degenerazione accidentale nei termini dell'idrogeno per la quale gli stati con diversi valori di l (per un dato numero quantico principale n) posseggono energie uguali. Gli elementi di matrice del momento di dipolo per le transizioni fra questi stati non sono nulli, e l'equazione secolare dà perciò, già in prima approssimazione, uno spostamento dei livelli diverso da zero[2]).

---

[1]) Nel paragrafo seguente questo risultato sarà ottenuto con un altro procedimento.

[2]) Nei calcoli seguenti non prendiamo in considerazione la struttura fine dei livelli dell'idrogeno. Quindi, anche se il campo deve essere non forte (condizione di applicabilità della teoria delle perturbazioni), al tempo stesso deve essere tale che la separazione Stark sia grande rispetto alla struttura fine. Per il caso contrario vedi problema nel vol. IV, § 52.

Per eseguire i calcoli, è opportuno scegliere le funzioni d'onda imperturbate in maniera tale che la matrice di perturbazione sia diagonale rispetto ad ogni gruppo di stati mutuamente degeneri. Ciò si ottiene quantizzando l'atomo d'idrogeno in coordinate paraboliche. Le funzioni d'onda $\psi_{n_1 n_2 m}$ degli stati stazionari dell'atomo d'idrogeno in coordinate paraboliche sono date dalle formule (37,15), (37,16).

L'operatore di perturbazione (essendo $\mathscr{E}$ l'energia dell'elettrone nel campo) è $\mathscr{E} z = \mathscr{E} (\xi - \eta)/2$ (il campo è diretto nel senso positivo dell'asse z, e la forza agente sull'elettrone nel senso negativo)[1]. A noi interessano gli elementi di matrice per le transizioni $n_1 n_2 m \to n_1' n_2' m'$ in cui l'energia (cioè il numero quantico principale n) non varia. È facile vedere che tra questi elementi di matrice sono diversi da zero soltanto gli elementi diagonali

$$\int |\psi_{n_1 n_2 m}|^2 \mathscr{E} z \, dV = \frac{\mathscr{E}}{8} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{2\pi} (\xi^2 - \eta^2) \, |\psi_{n_1 n_2 m}|^2 \, d\varphi \, d\xi \, d\eta =$$

$$= \frac{\mathscr{E}}{4} \int_0^\infty \int_0^\infty f_{n_1 m}^2 (\rho_1) \, f_{n_2 m}^2 (\rho_2) \, (\rho_1^2 - \rho_2^2) \, d\rho_1 \, d\rho_2 \qquad (77,1)$$

(abbiamo fatto la sostituzione $\xi = n\rho_1$, $\eta = n\rho_2$). Per quanto riguarda il numero m, è evidente che rispetto ad esso la matrice considerata è diagonale; per i numeri n_1, n_2, questa proprietà della matrice segue dalla mutua ortogonalità delle funzioni $f_{n_1 m}$ aventi n_1 diversi e con gli stessi n (vedi piú avanti). Le integrazioni in $d\rho_1$ e in $d\rho_2$ nella (77,1) si separano; gli integrali ottenuti sono calcolati nel § f dell'Appendice matematica (integrale (f, 6)). Dopo un semplice calcolo per la correzione di primo ordine ai livelli energetici otteniamo[2]

$$E^{(1)} = \frac{3}{2} \mathscr{E} n \, (n_1 - n_2) \qquad (77,2)$$

ossia, nelle unità usuali,

$$E^{(1)} = \frac{3}{2} n \, (n_1 - n_2) \, |e| \, \mathscr{E} \frac{\hbar^2}{me^2} .$$

I due componenti estremi del livello separato corrispondono a $n_1 = n - 1$, $n_2 = 0$ e $n_1 = 0$, $n_2 = n - 1$. La distanza fra questi livelli estremi è, secondo la (77,2),

$$3 \mathscr{E} n \, (n - 1),$$

---

[1]) In questo paragrafo usiamo unità atomiche.

[2]) Questo risultato è stato ottenuto da *K. Schwarzschild* e da *P. Epstein* (1916) sulla base della vecchia teoria dei quanti, e da *W. Pauli* e *E. Schrödinger* nell'ambito della meccanica quantistica (1926).

cioè la separazione totale del livello nell'effetto Stark è all'incirca proporzionale a n^2. L'aumento della separazione con il numero quantico principale è naturale: piú lontano si trovano gli elettroni dal nucleo, piú grande è il momento dipolare dell'atomo.

La presenza di un effetto lineare significa che nello stato imperturbato l'atomo ha un momento dipolare di valore medio

$$\overline{d}_z = -\frac{3}{2} n (n_1 - n_2). \tag{77,3}$$

Questo è in accordo con il fatto che in uno stato determinato dai numeri quantici parabolici la distribuzione delle cariche nell'atomo non è simmetrica rispetto al piano $z = 0$ (vedi § 37). Cosí, per $n_1 > n_2$, l'elettrone si trova prevalentemente nella parte delle z positive, e quindi il momento dipolare dell'atomo è opposto al campo esterno (la carica dell'elettrone è negativa !).

È stato notato nel paragrafo precedente che la rimozione della degenerazione con un campo elettrico omogeneo non può essere completa: resta in ogni caso una degenerazione di ordine 2 degli stati che differiscono per il segno della proiezione del momento sulla direzione del campo (nel presente caso, si tratta degli stati con proiezioni del momento uguali a $\pm m$). Tuttavia, dalla formula (77,2) si vede che non si arriva nemmeno a tale grado di rimozione della degenerazione: nell'effetto Stark lineare dell'idrogeno lo spostamento dei livelli (per n ed $n_1 - n_2$ dati) non dipende da m ed n_2. Un'ulteriore rimozione della degenerazione avviene nell'effetto del secondo ordine; il calcolo di questo effetto presenta un certo interesse poiché negli stati $n_1 = n_2$ l'effetto Stark lineare è totalmente assente.

Per il calcolo dell'effetto quadratico è scomodo servirsi della teoria delle perturbazioni ordinarie, perché si dovrebbe allora avere a che fare con somme infinite di forma complicata. Usiamo invece il metodo seguente un po' modificato.

L'equazione di Schrödinger per l'atomo d'idrogeno in un campo elettrico omogeneo ha la forma

$$\left(\frac{1}{2}\Delta + E + \frac{1}{r} - \mathscr{E} z\right)\psi = 0.$$

Come l'equazione con $\mathscr{E} = 0$, essa ammette la separazione delle variabili in coordinate paraboliche. La stessa sostituzione (37,7) conduce alle due equazioni

$$\begin{gathered}\frac{d}{d\xi}\left(\xi\frac{df_1}{d\xi}\right) + \left(\frac{E}{2}\xi - \frac{m^2}{4\xi} - \frac{\mathscr{E}}{4}\xi^2\right) f_1 = -\beta_1 f_1, \quad \beta_1 + \beta_2 = 1, \\ \frac{d}{d\eta}\left(\eta\frac{df_2}{d\eta}\right) + \left(\frac{E}{2}\eta - \frac{m^2}{4\eta} + \frac{\mathscr{E}}{4}\eta^2\right) f_2 = -\beta_2 f_2,\end{gathered} \tag{77,4}$$

che differiscono dalle (37,8) per la presenza dei termini con $\mathscr{E}$. In queste equazioni considereremo l'energia E come parametro

avente un valore determinato dato, e le grandezze β_1, β_2 come autovalori degli operatori corrispondenti (è facile convincersi che questi operatori sono autoaggiunti). Nella soluzione delle equazioni queste grandezze vengono determinate come funzioni di E e $\mathscr{E}$, dopo di che la condizione $\beta_1 + \beta_2 = 1$ determina l'energia come funzione del campo esterno.

Nella soluzione approssimata delle equazioni (77,4) noi consideriamo i termini contenenti il campo $\mathscr{E}$ come una debole perturbazione. In approssimazione zero ($\mathscr{E} = 0$), le equazioni ammettono le soluzioni già note

$$f_1 = \sqrt{\varepsilon}\, f_{n_1 m}(\xi\varepsilon), \qquad f_2 = \sqrt{\varepsilon}\, f_{n_2 m}(\eta\varepsilon), \tag{77,5}$$

dove le funzioni $f_{n_1 m}$ sono le stesse che nella (37,16) e in luogo dell'energia è introdotto il parametro

$$\varepsilon = \sqrt{-2E}. \tag{77,6}$$

I valori corrispondenti delle grandezze β_1, β_2 (conformemente alle uguaglianze (37,12) in cui occorre sostituire n con $1/\varepsilon$) saranno

$$\beta_1^{(0)} = \left(n_1 + \frac{|m|+1}{2}\right)\varepsilon, \qquad \beta_2^{(0)} = \left(n_2 + \frac{|m|+1}{2}\right)\varepsilon. \tag{77,7}$$

Le funzioni f_1 con diversi valori di n_1, per un dato ε sono mutuamente ortogonali in quanto autofunzioni di un operatore autoaggiunto (abbiamo usato questo fatto già nell'effetto lineare); nella (77,5) esse sono normalizzate dalle condizioni

$$\int_0^\infty f_1^2\, d\xi = 1, \qquad \int_0^\infty f_2^2\, d\eta = 1.$$

Le correzioni del primo ordine per β_1 e β_2 sono determinate dagli elementi di matrice diagonali della perturbazione

$$\beta_1^{(1)} = \frac{\mathscr{E}}{4}\int_0^\infty \xi^2 f_1^2\, d\xi, \qquad \beta_2^{(1)} = -\frac{\mathscr{E}}{4}\int_0^\infty \eta^2 f_2^2\, d\eta.$$

Il calcolo dà

$$\beta_1^{(1)} = \frac{\mathscr{E}}{4\varepsilon^2}\left(6n_1^2 + 6n_1|m| + m^2 + 6n_1 + 3|m| + 2\right).$$

L'espressione per $\beta_2^{(1)}$ si trova sostituendo n_1 con n_2 ed invertendo il segno.

In seconda approssimazione abbiamo, conformemente alle formule generali della teoria delle perturbazioni

$$\beta_1^{(2)} = \frac{\mathscr{E}^2}{16}\sum_{n_1' \neq n_1} \frac{|(\xi^2)_{n_1 n_1'}|^2}{\beta_1^{(0)}(n_1) - \beta_1^{(0)}(n_1')}.$$

Gli integrali che entrano negli elementi di matrice $(\xi^2)_{n_1 n_1'}$ sono calcolati nel § *f* dell'Appendice matematica. Sono diversi da zero solo gli elementi

$$(\xi^2)_{n_1,\, n_1-1} = (\xi^2)_{n_1-1,\, n_1} = -\frac{2}{\varepsilon^2}\,(2n_1 + |m|)\sqrt{n_1\,(n_1 + |m|)},$$

$$(\xi^2)_{n_1,\, n_1-2} = (\xi^2)_{n_1-2,\, n_1} = \frac{1}{\varepsilon^2}\sqrt{n_1\,(n_1-1)\,(n_1+|m|)\,(n_1+|m|-1)}.$$

Le differenze ai denominatori sono uguali a

$$\beta_1^{(0)}(n_1) - \beta_1^{(0)}(n_1') = \varepsilon\,(n_1 - n_1').$$

Il calcolo dà

$$\beta_1^{(2)} = -\frac{\mathscr{E}^2}{16\varepsilon^5}\,(|m| + 2n_1 + 1)\,[4m^2 + 17\,(2\,|m|\,n_1 + \\ + 2n_1^2 + |m| + 2n_1) + 18]$$

(l'espressione per $\beta_2^{(2)}$ si trova sostituendo n_1 con n_2). Raggruppando le espressioni ottenute e sostituendole nella relazione $\beta_1 + \beta_2 = 1$, otteniamo l'equazione

$$\varepsilon n - \frac{\mathscr{E}^2 n}{16\varepsilon^5}\,[17n^2 + 51\,(n_1 - n_2)^2 - 9m^2 + 19] + \frac{3}{2}\,\mathscr{E}\,\frac{n}{\varepsilon^2}\,(n_1 - n_2) = 1.$$

Risolvendola con approssimazioni successive, in seconda approssimazione per l'energia $E = -\frac{\varepsilon^2}{2}$ otteniamo l'espressione

$$E = -\frac{1}{2n^2} + \frac{3}{2}\,\mathscr{E} n\,(n_1 - n_2) - \\ - \frac{\mathscr{E}^2}{16}\,n^4\,[17n^2 - 3\,(n_1 - n_2)^2 - 9m^2 + 19]. \qquad (77,8)$$

Il secondo termine rappresenta il già noto effetto Stark, il terzo è l'effetto quadratico cercato (*G. Wentzel*, *I. Waller*, *P. Epstein* 1926). Osserviamo che questa grandezza è sempre negativa, cioè nell'effetto quadratico i termini si spostano sempre verso il basso. Il valore medio del momento dipolare si ottiene per derivazione della (77,8) rispetto al campo; negli stati con $n_1 = n_2$ esso è uguale a

$$\bar{d}_z = \frac{n^4}{8}\,(17n^2 - 9m^2 + 19)\,\mathscr{E}. \qquad (77,9)$$

Cosí, la polarizzabilità dell'atomo d'idrogeno nello stato normale ($n = 1$, $m = 0$) è uguale a 9/2 (vedi anche il problema 4, § 76).

Il valore assoluto dell'energia dei termini dell'idrogeno decresce rapidamente al crescere del numero quantico principale n, mentre la separazione Stark cresce. Presenta quindi un certo interesse considerare l'effetto Stark dei livelli fortemente eccitati in campi talmente intensi che la separazione ad essi dovuta è comparabile in modulo

con l'energia del livello stesso e, di conseguenza, la teoria delle perturbazioni è inapplicabile[1]). Questo si può fare utilizzando la quasi-classicità degli stati con valori di n molto grandi.

Con la sostituzione

$$f_1 = \frac{\chi_1}{\sqrt{\xi}}, \quad f_2 = \frac{\chi_2}{\sqrt{\eta}} \tag{77,10}$$

le equazioni (77,4) si riducono alla forma

$$\begin{aligned} &\frac{d^2\chi_1}{d\xi^2} + \left(\frac{E}{2} + \frac{\beta_1}{\xi} - \frac{m^2-1}{4\xi^2} - \frac{\mathscr{E}}{4}\xi\right)\chi_1 = 0, \\ &\frac{d^2\chi_2}{d\eta^2} + \left(\frac{E}{2} + \frac{\beta_2}{\eta} - \frac{m^2-1}{4\eta^2} + \frac{\mathscr{E}}{4}\eta\right)\chi_2 = 0. \end{aligned} \tag{77,11}$$

Ciascuna di queste equazioni ha la forma di un'equazione di Schrödinger unidimensionale, dove $E/4$ ha il ruolo di energia totale delle

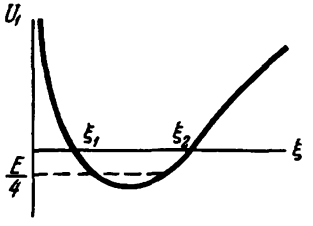


Fig. 25

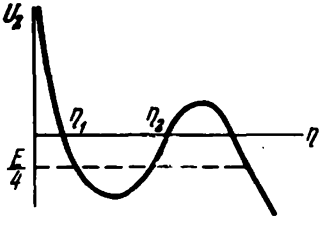


Fig. 26

particelle, mentre quella di energia potenziale è svolto dalle funzioni

$$\begin{aligned} U_1(\xi) &= -\frac{\beta_1}{2\xi} + \frac{m^2-1}{8\xi^2} + \frac{\mathscr{E}}{8}\xi, \\ U_2(\eta) &= -\frac{\beta_2}{2\eta} + \frac{m^2-1}{8\eta^2} - \frac{\mathscr{E}}{8}\eta. \end{aligned} \tag{77,12}$$

Nelle figure 25 e 26 è rappresentata la forma approssimata di queste funzioni (per $m > 1$). Conformemente alla regola di quantiz-

[1]) L'applicabilità della teoria delle perturbazioni ai livelli elevati richiede che la perturbazione sia debole soltanto rispetto all'energia del livello stesso (all'energia di legame dell'elettrone) e non rispetto agli intervalli fra i livelli. Infatti, nel caso quasi-classico (che rappresenta appunto gli stati fortemente eccitati) una perturbazione si può ritenere debole se la forza che essa esercita è piccola rispetto alle forze agenti sulla particella in un sistema imperturbato; questa condizione è equivalente a quella enunciata sopra.

zazione di Bohr-Sommerfeld (48,2), scriviamo

$$\begin{aligned} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \sqrt{2\left[\frac{E}{4} - U_1(\xi)\right]}\, d\xi &= \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\pi, \\ \int_{\eta_1}^{\eta_2} \sqrt{2\left[\frac{E}{4} - U_2(\eta)\right]}\, d\eta &= \left(n_2 + \frac{1}{2}\right)\pi \end{aligned} \tag{77,13}$$

(n_1, n_2 sono numeri interi)[1]. Queste equazioni determinano implicitamente la dipendenza dei parametri $\beta_1\beta_2$ da E. Insieme con l'uguaglianza $\beta_1 + \beta_2 = 1$, esse determinano quindi le energie dei livelli spostati dal campo elettrico. Gli integrali nelle equazioni (77,13) si possono ridurre ad integrali ellittici; la soluzione di queste equazioni è possibile soltanto in forma numerica.

L'effetto Stark in campi intensi è complicato da un altro fenomeno ancora ossia dalla ionizzazione dell'atomo da parte del campo elettrico (*C. Lanczos*, 1931). L'energia potenziale dell'elettrone in un campo esterno $\mathscr{E}_z$ assume per $z \to -\infty$ valori negativi grandi a piacere. Sovrapponendosi all'energia potenziale dell'elettrone all'interno dell'atomo essa fa sì che l'elettrone (la cui energia totale E è negativa) può muoversi, oltre che nella regione interna dell'atomo, anche nella regione a grandi distanze dal nucleo nella direzione dell'anodo. Queste due regioni sono separate da una barriera di potenziale la cui larghezza diminuisce al crescere del campo. Nella meccanica quantistica esiste però sempre una certa probabilità diversa da zero che la particella attraversi la barriera di potenziale. Nel nostro caso, la fuga dell'elettrone dalla regione interna dell'atomo attraverso la barriera non rappresenta altro che la ionizzazione dell'atomo. Nei campi deboli la probabilità di tale ionizzazione è estremamente piccola. Essa, però, cresce esponenzialmente con il campo e diventa considerevole in campi sufficientemente intensi[2].

---

[1]) Uno studio piú particolareggiato mostra che un risultato piú preciso si ottiene se nelle espressioni per U_1, U_2 si scrive m^2 in luogo di $m^2 - 1$. I numeri interi n_1, n_2 coincidono allora con i numeri quantici parabolici.

[2]) Il fenomeno descritto può servire da illustrazione al fatto come una perturbazione debole sia capace di cambiare il carattere dello spettro energetico. È già sufficiente un campo debole $\mathscr{E}$ per creare una barriera di potenziale e rendere, in linea di principio, accessibile all'elettrone la regione lontana dal nucleo. Come risultato, il moto dell'elettrone diventa, rigorosamente parlando, infinito e, di conseguenza, lo spettro energetico si trasforma da discreto in continuo. Ciononostante, la soluzione formale, che si trova con il metodo della teoria delle perturbazioni, ha un significato fisico: essa determina i livelli energetici degli stati che, pur non essendo perfettamente stazionari, sono « quasi-stazionari ». Un atomo che si trova in tale stato in un certo istante iniziale vi persisterà per un lungo periodo di tempo.

PROBLEMI

1. Determinare la probabilità (nell'unità di tempo) di ionizzazione dell'atomo d'idrogeno (nello stato fondamentale in un campo elettrico che soddisfa la condizione $\mathscr{E} \ll 1$ ($\mathscr{E} \ll m^2 \mid e \mid^5/\hbar^4$ nelle unità usuali).

Soluzione[1]. In coordinate paraboliche, si ha una barriera di potenziale « lungo la coordinata η » (fig. 26); all'estrazione dell'elettrone dall'atomo nella direzione verso $z \to -\infty$ corrisponde il suo passaggio nella regione di grandi η. Per determinare la probabilità di ionizzazione, occorre studiare la forma della funzione d'onda per grandi η (e per piccoli ξ vedremo piú avanti che nell'integrale che determina la corrente totale di probabilità dell'elettrone uscente sono importanti appunto i piccoli ξ). La funzione d'onda dell'elettrone nello stato normale (in assenza di campo) è

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{\xi+\eta}{2}}. \tag{1}$$

In presenza di campo, possiamo ritenere che la dipendenza di ψ da ξ nella regione che ci interessa sia la stessa che nella (1), e per determinare la dipendenza da η si ha l'equazione

$$\frac{\partial^2\chi}{\partial\eta^2} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{1}{2\eta} + \frac{1}{4\eta^2} + \frac{\mathscr{E}\eta}{4}\right)\chi = 0, \tag{2}$$

dove $\chi = \sqrt{\eta\psi}$ (è la seconda delle equazioni (77,11) in cui è posto $E = -1/2$, $m = 0$, $\beta_2 = 1/2$). Sia η_0 un certo valore di η (situato all'interno della barriera) tale che $1 \ll \eta_0 \ll 1/\mathscr{E}$. Per $\eta \gg \eta_0$ la funzione d'onda è quasi-classica. Poiché, d'altra parte, l'equazione (2) ha la forma di un'equazione di Schrödinger unidimensionale, si può allora ricorrere alle formule (50,2). Richiedendo, come condizione al contorno, che per $\eta = \eta_0$ ψ coincida con la funzione d'onda (1), nella regione fuori della barriera otteniamo l'espressione

$$\chi = \left(\frac{\eta_0 \mid p_0 \mid}{\pi p}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\xi+\eta_0}{2} + i\int_{\eta_0}^{\eta} p\, d\eta + \frac{i\pi}{4}\right),$$

dove

$$p(\eta) = \sqrt{-\frac{1}{4} + \frac{1}{2\eta} + \frac{1}{4\eta^2} + \frac{\mathscr{E}\eta}{4}}.$$

In seguito a noi interesserà solo $\mid \chi \mid^2$. La parte immaginaria dell'esponente non è quindi essenziale. Indicando con η_1 la radice dell'equazione $p(\eta) = 0$, abbiamo

$$\mid \chi \mid^2 = \frac{\eta_0 \mid p_0 \mid}{\pi p} \exp\left(-\xi - 2\int_{\eta_0}^{\eta_1} \mid p \mid d\eta - \eta_0\right). \tag{3}$$

Nel fattore che precede l'esponenziale poniamo per $\eta \gg 1$

$$\mid p_0 \mid \approx \frac{1}{2}, \quad p \approx \frac{1}{2}\sqrt{\mathscr{E}\eta - 1};$$

Contemporaneamente l'intera serie perturbativa per la separazione Stark dei livelli non può essere convergente nel senso stretto del termine, ma è soltanto una serie asintotica: a partire da un determinato punto della serie (tanto piú lontano quanto piú debole è la perturbazione), i termini successivi non decrescono, ma crescono.

[1]) In questo problema usiamo unità atomiche.

nell'esponenziale occorre conservare anche il termine successivo dello sviluppo della funzione $p(\eta)$:

$$|\chi|^2 = \frac{\eta_0}{\pi\sqrt{\mathscr{E}\eta - 1}} \exp\left(-\xi - \int_{\eta_0}^{\eta_1} \sqrt{1-\mathscr{E}\eta}\, d\eta + \int_{\eta_0}^{\eta_1} \frac{d\eta}{\eta\sqrt{1-\mathscr{E}\eta}} - \eta_0\right)$$

dove $\eta_1 = 1/\mathscr{E}$. Integrando e trascurando ovunque è possibile $\eta_2\mathscr{E}$ rispetto a 1, otteniamo

$$|\chi|^2 = \frac{4}{\pi\mathscr{E}\sqrt{\mathscr{E}\eta - 1}} \exp\left(-\xi - \frac{2}{3\mathscr{E}}\right). \tag{4}$$

La corrente di probabilità totale attraverso il piano perpendicolare all'asse z, cioè la probabilità di ionizzazione w cercata, è

$$w = \int_0^\infty |\psi|^2 v_z 2\pi\rho\, d\rho$$

(ρ è il raggio cilindrico nel dato piano). Per grandi η e piccoli ξ si può porre

$$d\rho = d\sqrt{\xi\eta} \approx \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\eta}{\xi}}\, d\xi.$$

Sostituendo anche per la velocità dell'elettrone

$$v_z \approx \sqrt{2\left(-\frac{1}{2} + \frac{\mathscr{E}\eta}{2}\right)} = \sqrt{\mathscr{E}\eta - 1},$$

otteniamo

$$w = \int_0^\infty |\chi|^2 \pi\sqrt{\mathscr{E}\eta - 1}\, d\xi,$$

da cui, finalmente

$$w = \frac{4}{\mathscr{E}} \exp\left(-\frac{2}{3\mathscr{E}}\right) \tag{5}$$

ossia, nelle unità usuali

$$w = \frac{4m^3|e|^9}{\mathscr{E}\hbar^7} \exp\left(-\frac{2m^2|e|^5}{3\mathscr{E}\hbar^4}\right).$$

2. Determinare la probabilità che un campo elettrico strappi l'elettrone da una buca di potenziale di forze a corto raggio d'azione in cui l'elettrone si trova nello stato legato s. Il campo elettrico è supposto debole nel senso che $|e|\mathscr{E} \ll \hbar^2\varkappa^3/m$, dove $\varkappa = \sqrt{2m|E|}/\hbar$, $|E|$ è l'energia di legame dell'elettrone nella buca, m la sua massa (*J. N. Demkov, G. F. Drukariov*, 1964).

Soluzione. Come nel problema 1, nel caso di un campo elettrico debole sono essenziali le grandi distanze dal centro ($\varkappa r \gg 1$). A queste distanze la funzione d'onda dello stato legato dell'elettrone nella buca (senza il campo $\mathscr{E}$) ha la forma asintotica

$$\psi = \frac{A\sqrt{\varkappa}}{r} e^{-\varkappa r},$$

dove A è una costante adimensionale dipendente dalla forma concreta della buca[1]). In coordinate paraboliche abbiamo $r = (\xi + \eta)/2$, e nella regione $\eta \gg \xi$ la funzione d'onda prende la forma

$$\psi \approx \frac{2A\sqrt{\varkappa}}{\eta} \exp\left[-\frac{\varkappa}{2}(\xi+\eta)\right]. \tag{6}$$

In seguito, sempre in questo problema, le masse, le lunghezze e i tempi saranno misurati, rispettivamente, nelle unità, m, $1/\varkappa$ e $m/\hbar\varkappa^2$.

La funzione (6) si separa nel prodotto di funzioni di ξ e η. In presenza di un campo elettrico, la dipendenza di ψ da ξ si può ritenere (come nel problema 1) la stessa che nella (6). Per determinare invece la sua dipendenza da η, ricorriamo all'equazione di Schrödinger in coordinate paraboliche. Allora (a differenza del caso di un campo coulombiano), poiché il campo della buca decresce rapidamente, alle grandi distanze, essenziali per il problema, questo campo si può trascurare completamente. La separazione delle variabili nell'equazione di Schrödinger riconduce allora alle equazioni (77,11) in cui bisogna porre $E = -1/2$. $m = 0$, e i parametri della separazione soddisfano ora la condizione

$$\beta_1 + \beta_2 = 0.$$

Il parametro β_1 va posto uguale a 1/2 (in modo che la dipendenza $\psi \sim e^{-\xi/2}$ soddisfi la prima delle equazioni (77,11), in modo approssimato per piccoli $\xi\mathscr{E}$); allora $\beta_2 = -1/2$ e per la determinazione della dipendenza di ψ da η si ha l'equazione

$$\frac{\partial^2\chi}{\partial\eta^2} + \left(-\frac{1}{4} - \frac{1}{2\eta} + \frac{1}{4\eta^2} + \frac{\mathscr{E}}{4}\eta\right)\chi = 0, \quad \chi = \psi\sqrt{\eta}.$$

Risolvendola come l'equazione (2), al posto della (3) otteniamo ora

$$|\chi|^2 = \frac{4A^2|p_0|}{\eta_0 p} \exp\left(-\xi - 2\int_{\eta_0}^{\eta_1} |p|\, d\eta - \eta_0\right),$$

dove

$$p(\eta) = \sqrt{-\frac{1}{4} - \frac{1}{2\eta} + \frac{1}{4\eta^2} + \frac{\mathscr{E}\eta}{4}}.$$

Al posto della (4) si ottiene

$$|\chi|^2 = \frac{A^2\mathscr{E}}{\sqrt{\mathscr{E}\eta - 1}} \exp\left(-\xi - \frac{2}{3\mathscr{E}}\right),$$

ed infine, invece della (5) si ha

$$w = \pi A^2 \mathscr{E} \exp\left(-\frac{2}{3\mathscr{E}}\right)$$

ossia, nelle unità usuali

$$w = \frac{\pi|e|\mathscr{E}A^2}{\hbar\varkappa} \exp\left(-\frac{2\hbar^2\varkappa^3}{3m|e|\mathscr{E}}\right).$$

3. Stimare con precisione esponenziale la probabilità di estrazione di un elettrone da una buca di potenziale sotto l'azione di un campo elettrico variabile

---

[1]) Cosí, se il raggio a della buca è talmente piccolo che $a\varkappa \ll 1$ si ha $A = (2\pi)^{-1/2}$; vedi piú dettagliatamente nel § 133.

omogeneo $\mathscr{E} = \mathscr{E}_0 \cdot \cos \omega t$; si suppone che la frequenza e l'ampiezza del campo soddisfino le condizioni

$$\hbar\omega \ll |E|, \quad |e|\mathscr{E}_0 \ll \hbar^2\varkappa^3/m,$$

dove $\varkappa = \sqrt{2m|E|}/\hbar$, $|E|$ è l'energia di legame dell'elettrone nella buca (*L. V. Keldysh*, 1964)[1]).

Soluzione. Alle condizioni poste, la probabilità di estrazione dell'elettrone è esponenzialmente piccola. Per calcolare solo l'esponenziale (senza il fattore che precede l'esponenziale), è sufficiente considerare il moto come unidimensionale nella direzione del campo, lungo l'asse z.

È opportuno qui descrivere il campo elettrico non con il potenziale scalare ma con quello vettoriale: $A_z = A = -(c\mathscr{E}_0/\omega \operatorname{sen} \omega t)$. Allora l'hamiltoniano dell'elettrone nella regione fuori della buca prende la forma

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial z} + \frac{|e|\mathscr{E}_0}{\omega}\operatorname{sen}\omega t\right)^2$$

(vedi piú avanti la (111,3)) e non contiene le coordinate z. Introducendo le variabili adimensionali e i parametri adimensionali

$$\tau = \frac{\hbar\varkappa^2}{2m}t, \quad \eta = 2\varkappa z, \quad \Omega = \frac{2m\omega}{\hbar\varkappa^2} = \frac{\hbar\omega}{|E|}, \quad F = \frac{|e|m\mathscr{E}_0}{\hbar^2\varkappa^3},$$

scriviamo l'equazione di Schrödinger nella forma

$$\frac{i}{4}\frac{\partial\Psi}{\partial\tau} = -\left(\frac{\partial}{\partial\eta} + \frac{iF}{\Omega}\operatorname{sen}\Omega\tau\right)^2\Psi.$$

La condizione al contorno imposta a questa equazione richiede che per $\eta \to 0$ la sua soluzione $\Psi(\eta, \tau)$ coincida nella buca con il campo imperturbato della funzione d'onda dell'elettrone (con energia $E = -|E|$):

$$\Psi \to e^{i\tau} \quad \text{per} \quad \eta \to 0. \tag{7}$$

Poiché il problema è quasi-classico, cerchiamo una soluzione (con precisione esponenziale) nella forma $\Psi = \exp iS$, dove $S(\eta, \tau)$ è l'azione classica. Poiché l'hamiltoniano non dipende dalla coordinata η, l'impulso generalizzato $p_\eta = p$ lungo la traiettoria classica si conserva, cosicché

$$S = -\int_{\tau_0}^{\tau} H(p, \tau')\,d\tau' + \eta p + A, \quad H(p, \tau) = 4\left(p + \frac{F}{\Omega}\operatorname{sen}\Omega\tau\right)^2, \tag{8}$$

dove A, τ_0 sono costanti. Essendo l'azione, per ipotesi, funzione delle coordinate (vedi vol. I, *Meccanica*, § 43), per p va inteso quel valore per cui la traiettoria si riduce all'istante τ al punto dato η, cioè occorre considerare p come funzione di η e τ, determinata dall'equazione del moto $\partial S/\partial p =$ costante, ossia

$$\eta = \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\partial H(p, \tau')}{\partial p}\,d\tau' \tag{9}$$

(la costante è scelta in modo tale che $\eta = 0$ per $\tau = \tau_0$). Le formule (8), (9) danno un'azione dipendente da due costanti: τ_0 e A. Per trovare la soluzione che sod-

[1]) Si può trattare, per esempio, della ionizzazione di uno ione negativo mediante una forte onda luminosa; la buca di potenziale è creata allora dall'interazione dell'elettrone con il resto atomico neutro. La condizione $\hbar\omega \quad |E|$ permette di considerare classicamente il campo dell'onda elettromagnetica.

disfi la condizione (1), occorre (cosí come per trovare l'integrale generale dell'equazione di Hamilton-Jacobi; vedi vol. I, *Meccanica*, § 47, nota alla pag. 215) considerare A come funzione di τ_0 e τ_0 come funzione della coordinata e del tempo data dalla condizione

$$\frac{\partial S}{\partial \tau_0} = 0. \tag{10}$$

È evidente che occorre porre $A(\tau_0) = \tau_0$; allora per $\eta = 0$ si avrà per $\tau = \tau_0$ anche $S = \tau_0$, cioè $S = \tau$ in accordo con la condizione (7). L'uguaglianza (10) si riscrive ora come segue

$$H(p, \tau_0) + 1 = 0. \tag{11}$$

Le equazioni (9) e (11) determinano le funzioni $\tau_0(\eta, \tau)$ e $p(\eta, \tau)$ e, quindi (dopo la sostituzione nella (8)), anche la funzione d'onda $\Psi(\eta, \tau)$.

La probabilità w cercata è proporzionale alla densità di corrente lungo l'asse z. Nella regione classicamente accessibile questa densità è $v_z \mid \Psi \mid^2$. L'origine di questa regione è data dal punto in cui $\operatorname{Im} S$ cessa di crescere. In questo punto $(\partial \operatorname{Im} S/\partial\eta)_\tau = 0$, e poiché $\partial S/\partial\eta = p$ si ha $\operatorname{Im} p = 0$; dalle (9) e (11) segue allora che qui si ha anche $\operatorname{Re} p = 0$. Da questa condizione si deduce il valore di τ_0: ponendo nella (11) $p = 0$, si ottiene

$$\frac{4F^2}{\Omega^2} \operatorname{sen}^2 \Omega\tau_0 = -1,$$

da cui

$$\Omega\tau_0 = i \operatorname{Arsh} \gamma, \quad \gamma = \frac{\Omega}{2F} = \frac{\sqrt{2m \mid E \mid}}{\mid e \mid \mathscr{E}_0} \omega$$

(il fatto che l'« istante » τ_0 è immaginario puro esprime la irrealizzabilità classica del processo). Si ha infine

$$w \propto \exp\left\{ -2 \operatorname{Im} \left[\int_\tau^{\tau_0} \frac{4F^2}{\Omega^2} \operatorname{sen}^2 \Omega\tau' \, d\tau' + \tau_0 \right] \right\},$$

dove come τ si può prendere qualsiasi valore reale (da cui non dipende la parte immaginaria dell'integrale). Calcolando l'integrale, otteniamo

$$w \propto \exp\left\{ -\frac{2 \mid E \mid}{\hbar\omega} f(\gamma) \right\}, \quad f(\gamma) = \left(1 + \frac{1}{2\gamma^2}\right) \operatorname{Arsh} \gamma - \frac{\sqrt{1+\gamma^2}}{2\gamma}. \tag{12}$$

Le espressioni al limite della funzione $f(\gamma)$ sono:

$$f(\gamma) \approx \frac{2\gamma}{3} \quad \text{per} \quad \gamma \ll 1, \quad f(\gamma) \approx \ln 2\gamma - \frac{1}{2} \quad \text{per} \quad \gamma \gg 1.$$

L'espressione al limite di w per $\gamma \to 0$ corrisponde alla probabilità di estrazione dell'elettrone dalla buca di potenziale sotto l'azione di un campo costante.

La formula (12) è applicabile se l'esponente è grande. In ogni caso si deve comunque avere $\hbar\omega \ll \mid E \mid$.

Capitolo XI

MOLECOLE BIATOMICHE

§ 78. *Termini elettronici di una molecola biatomica*

Nella teoria delle molecole ha un ruolo fondamentale il fatto che le masse dei nuclei degli atomi sono molto grandi rispetto alla massa degli elettroni. A causa di questa differenza fra le masse, le velocità del moto dei nuclei nella molecola sono piccole rispetto alle velocità degli elettroni. Questo permette di studiare il moto degli elettroni considerando i nuclei immobili a distanze date l'uno dall'altro. Determinando i livelli energetici U_n di tale sistema, troviamo i cosiddetti *termini elettronici* della molecola. Diversamente dagli atomi, dove i livelli energetici sono numeri determinati, qui i termini elettronici non sono numeri, ma funzioni di parametri, le distanze fra i nuclei nella molecola. Nell'energia U_n è inclusa anche l'energia elettrostatica della interazione mutua dei nuclei, cosicché U_n rappresenta di fatto l'energia totale della molecola per una data configurazione dei nuclei fissi.

Cominciamo il nostro studio dalle molecole di tipo piú semplice, le molecole *biatomiche*, che si prestano allo studio teorico piú completo. I termini elettronici delle molecole biatomiche sono funzioni di un solo parametro, la distanza r fra i nuclei.

Uno dei princípi fondamentali della classificazione dei termini atomici era la classificazione secondo i valori del momento angolare orbitale totale L. Ma nelle molecole, la legge di conservazione del momento angolare orbitale totale degli elettroni non vale, poiché il campo elettrico di piú nuclei non gode di simmetria centrale.

Nelle molecole biatomiche, però, il campo gode di simmetria assiale rispetto all'asse passante per entrambi i nuclei. In questo caso si conserva la proiezione del momento angolare orbitale su questo asse, e noi possiamo classificare i termini elettronici delle molecole secondo i valori di questa proiezione. Si è soliti indicare con la lettera Λ il valore assoluto della proiezione del momento angolare orbitale sull'asse della molecola; questa proiezione prende i valori 0, 1, 2, . . . I termini con Λ diversi si indicano con le maiuscole greche corrispondenti ai simboli latini dei termini atomici con diversi L. Per esempio, per $\Lambda = 0, 1, 2$, si parla rispettivamente

di termini Σ, Π, Δ; non si prendono di solito in considerazione Λ piú grandi.

Ogni stato elettronico della molecola inoltre è caratterizzato dallo spin totale S di tutti gli elettroni della molecola. Per S diverso da zero si ha una degenerazione di ordine $(2S + 1)$ rispetto alle direzioni dello spin totale[1]). Il numero $2S + 1$ si chiama, come negli atomi, *molteplicità* del termine e si scrive come indice al simbolo del termine; cosí, $^3\Pi$ significa un termine con $\Lambda = 1$, $S = 1$.

Oltre alle rotazioni di un angolo arbitrario intorno all'asse, la simmetria della molecola ammette ancora la riflessione rispetto a qualsiasi piano passante per questo asse. Eseguendo una tale riflessione l'energia della molecola resta immutata. Tuttavia, lo stato risultante non sarà del tutto identico a quello iniziale. E precisamente, nella riflessione rispetto ad un piano passante per l'asse della molecola, il segno del momento angolare (vettore assiale!) rispetto a questo asse cambia. Siamo arrivati cosí al risultato che tutti i termini elettronici con Λ non nullo sono doppiamente degeneri: a ogni valore dell'energia corrispondono due stati che differiscono per la direzione della proiezione del momento orbitale sull'asse della molecola. Per quanto concerne il caso $\Lambda = 0$, qui lo stato della molecola non cambia nella riflessione, cosicché i termini Σ non sono degeneri. La funzione d'onda del termine Σ può venir moltiplicata soltanto per una costante in una riflessione. Poiché una doppia riflessione rispetto ad uno stesso piano si riduce alla trasformazione identica, questa costante è uguale a ± 1. In tal modo, occorre distinguere i termini Σ la cui funzione d'onda non cambia per niente in una riflessione, e i termini la cui funzione d'onda cambia di segno. I primi si indicano con Σ^+, e i secondi con Σ^-.

Se una molecola è composta da due atomi identici, compare una nuova simmetria, e con essa, una caratteristica supplementare dei termini elettronici. Precisamente, una molecola con due nuclei identici possiede ancora un centro di simmetria nel punto che divide a metà il segmento che congiunge i nuclei (prendiamo questo punto per origine delle coordinate)[2]). Quindi l'hamiltoniano è invariante rispetto al cambiamento contemporaneo del segno delle coordinate di tutti gli elettroni nella molecola (restando immutate le coordinate dei nuclei). Poiché l'operatore di questa trasformazione[3]) commuta anche con l'operatore del momento angolare orbitale, abbiamo la

---

[1]) Prescindiamo qui dalla struttura fine dovuta all'interazione relativistica (vedi piú avanti §§ 83, 84).

[2]) Essa possiede ancora un piano di simmetria che è perpendicolare all'asse della molecola e la divide in due. Ma non c'è bisogno di considerare a parte questo elemento di simmetria, perché la presenza di un tale piano è una conseguenza della presenza del centro e dell'asse di simmetria.

[3]) Da non confondere con la trasformazione di inversione delle coordinate di tutte le particelle del sistema (cfr. § 86)!

possibilità di classificare i termini con determinati valori di Λ anche secondo la loro parità: la funzione d'onda degli stati *pari* (g) non cambia quando le coordinate degli elettroni cambiano di segno, e degli stati *dispari* (u) cambia di segno. Gli indici u, g indicano la parità e si scrivono in basso a destra del simbolo del termine: Π_u, Π_g, ecc.

Come è noto empiricamente, la maggior parte delle molecole biatomiche chimicamente stabili nello stato elettronico fondamentale gode di simmetria totale: la funzione d'onda elettronica è invariante rispetto a tutte le trasformazioni di simmetria della molecola. Nella maggioranza dei casi, nello stato fondamentale è nullo anche lo spin totale S. In altre parole, il termine fondamentale della molecola è $^1\Sigma^+$, e $^1\Sigma_g^+$ se la molecola è composta di atomi identici. Fanno eccezione a queste regole, come è noto, le molecole O_2 (termine fondamentale $^3\Sigma_g^-$) e NO (termine fondamentale $^2\Pi$).

PROBLEMA

Separare le variabili nell'equazione di Schrödinger per i termini elettronici dello ione H_2^+ in coordinate ellittiche.

Soluzione. L'equazione di Schrödinger per un elettrone in un campo di due protoni immobili è:

$$\Delta\psi + 2\left(E + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\psi = 0$$

(usiamo unità atomiche). Le coordinate ellittiche ξ, η sono determinate come segue

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R}, \quad \eta = \frac{r_2 - r_1}{R}, \quad 1 \leqslant \xi \leqslant \infty, \quad -1 \leqslant \eta \leqslant 1,$$

mentre la terza coordinata φ è l'angolo di rotazione intorno all'asse passante per i due nuclei posti alla distanza R l'uno dall'altro (vedi vol. I, *Meccanica*, § 48). L'operatore di Laplace in queste coordinate è

$$\Delta = \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)}\left[\frac{\partial}{\partial\xi}(\xi^2 - 1)\frac{\partial}{\partial\xi} + \frac{\partial}{\partial\eta}(1 - \eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta}\right] + \\ + \frac{1}{R^2(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}.$$

Ponendo

$$\psi = X(\xi)\,Y(\eta)\,e^{i\Lambda\varphi},$$

otteniamo per X e Y le seguenti equazioni:

$$\frac{d}{d\xi}\left[(\xi^2 - 1)\frac{dX}{d\xi}\right] + \left(\frac{ER^2}{2}\xi^2 + 2R\xi + A - \frac{\Lambda^2}{\xi^2 - 1}\right)X = 0,$$

$$\frac{d}{d\eta}\left[(1 - \eta^2)\frac{dY}{d\eta}\right] + \left(-\frac{ER^2}{2}\eta^2 - A - \frac{\Lambda^2}{1 - \eta^2}\right)Y = 0,$$

dove A è il parametro di separazione. Ogni termine elettronico $E(R)$ è caratterizzato da tre numeri quantici: da Λ e da due « numeri quantici ellittici » n_ξ, n_η che determinano il numero di zeri delle funzioni $X(\xi)$ e $X(\eta)$.

§ 79. *Intersezione dei termini electtronici*

I termini elettronici di una molecola biatomica come funzione della distanza r fra i nuclei si possono rappresentare graficamente tracciando l'energia in funzione di r. Un interesse notevole presenta la questione della intersezione delle curve rappresentanti i diversi termini.

Siano $U_1(r)$, $U_2(r)$ due diversi termini elettronici. Se essi si intersecano in un certo punto, nell'intorno di questo punto le funzioni U_1 e U_2 avranno valori vicini. Per risolvere la questione della possibilità di tale intersezione, è opportuno porre il problema come segue.

Consideriamo un punto r_0 in cui le funzioni $U_1(r)$, $U_2(r)$ hanno valori molto vicini, ma non coincidenti (indichiamoli con E_1 e E_2), e vediamo se è possibile uguagliare U_1 e U_2 spostando il punto di una piccola entità δr. Le energie E_1 e E_2 sono gli autovalori dell'hamiltoniano $\hat{H}_0$ del sistema di elettroni nel campo dei nuclei posti a distanza r_0 l'uno dall'altro. Se si dà alla distanza r l'incremento δr, l'hamiltoniano diventa $\hat{H}_0 + \hat{V}$, dove $\hat{V} = \delta r \frac{\partial \hat{H}}{\partial r}$ è una piccola correzione; i valori delle funzioni U_1, U_2 nel punto $r_0 + \delta r$ si possono considerare come autovalori del nuovo hamiltoniano. Un tale metodo permette di determinare i valori dei termini $U_1(r)$, $U_2(r)$ nel punto $r_0 + \delta r$ applicando la teoria delle perturbazioni, considerando $\hat{V}$ come perturbazione dell'operatore $\hat{H}_0$.

Il metodo ordinario della teoria delle perturbazioni è, però, inapplicabile in questo caso poiché gli autovalori dell'energia E_1, E_2 del problema imperturbato sono molto vicini e la loro differenza, in generale, non è grande rispetto alla perturbazione (la condizione (38,9) non è osservata). Poiché nel limite $E_2 - E_1 = 0$ arriviamo al caso di autovalori degeneri, è naturale allora applicare al caso degli autovalori vicini un metodo analogo a quello sviluppato nel § 39.

Siano ψ_1, ψ_2 le autofunzioni dell'operatore imperturbato $\hat{H}_0$, corrispondenti alle energie E_1, E_2. Come approssimazione d'ordine zero di partenza prendiamo in luogo di ψ_1, ψ_2, delle combinazioni lineari della forma

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2. \tag{79,1}$$

Sostituendo questa espressione nell'equazione perturbata

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\,\psi = E\psi, \tag{79,2}$$

otteniamo

$$c_1(E_1 + \hat{V} - E)\,\psi_1 + c_2(E_2 + \hat{V} - E)\,\psi_2 = 0.$$

Moltiplicando questa equazione a sinistra successivamente per ψ_1^* e poi per ψ_2^* e integrando, otteniamo due equazioni algebriche

$$\begin{aligned} c_1(E_1+V_{11}-E)+c_2V_{12}&=0,\\ c_1V_{21}+c_2(E_2+V_{22}-E)&=0. \end{aligned} \tag{79,3}$$

Per l'hermiticità dell'operatore $\hat{V}$, gli elementi di matrice V_{11} e V_{22} sono reali e $V_{12}=V_{21}^*$. La condizione di compatibilità di queste equazioni si scrive:

$$\begin{vmatrix} E_1+V_{11}-E & V_{12} \\ V_{21} & E_2+V_{22}-E \end{vmatrix}=0,$$

da cui

$$E=\frac{1}{2}(E_1+E_2+V_{11}+V_{22})\pm$$
$$\pm\sqrt{\frac{1}{4}(E_1-E_2+V_{11}-V_{22})^2+|V_{12}|^2}. \tag{79,4}$$

Questa è la formula che determina gli autovalori dell'energia cercati nell'approssimazione dell'ordine uno.

Se i valori dell'energia di entrambi i termini nel punto $r_0+\delta r$ diventano uguali (i termini si intersecano), questo significa che i due valori di E dati dalla formula (79,4) coincidono. A tale scopo è necessario che l'espressione sotto radice nella (79,4) si annulli. Poiché essa è la somma di due quadrati, abbiamo come condizione di esistenza del punto d'intersezione dei termini le equazioni

$$E_1-E_2+V_{11}-V_{22}=0,\quad V_{12}=0. \tag{79,5}$$

Ora noi disponiamo solo di un parametro arbitrario che determina la perturbazione $\hat{V}$: la grandezza δr dello spostamento. Perciò le due equazioni (79,5) (supponiamo le funzioni ψ_1, ψ_2 scelte reali; anche V_{12} è allora reale) non possono, in generale, essere soddisfatte contemporaneamente.

Ma è possibile che l'elemento di matrice V_{12} si annulli identicamente; allora resta una sola delle equazioni (79,5) che può essere soddisfatta con una scelta appropriata di δr. Ciò avviene in tutti i casi in cui i due termini considerati godono di simmetria diversa. Per simmetria intendiamo qui tutti i tipi possibili di simmetria: rispetto a rotazioni intorno ad un asse, a riflessioni rispetto ad un piano, a inversioni, nonché rispetto a scambi di elettroni. Per una molecola biatomica, questo significa che si può trattare di termini con diversi Λ, di diversa parità o molteplicità, e per i termini Σ, si può anche trattare di Σ^+ e di Σ^-.

La validità di questa affermazione è dovuta al fatto che l'operatore di perturbazione (cosí come l'hamiltoniano stesso) commuta con tutti gli operatori di simmetria della molecola: con l'operatore del

momento angolare rispetto all'asse, con gli operatori di riflessione e di inversione, con gli operatori di scambio degli elettroni. È stato mostrato nei §§ 29, 30 che, per una grandezza scalare il cui operatore commuta con gli operatori del momento angolare e dell'inversione nell'origine, gli elementi di matrice sono diversi da zero solo per transizioni fra gli stati con lo stesso momento e la stessa parità. Questa dimostrazione è valida nella stessa forma anche per il caso generale di un operatore di simmetria. Non la ripetiamo qui, tanto piú che nel § 97 sarà data ancora un'altra dimostrazione generale basata sulla teoria dei gruppi.

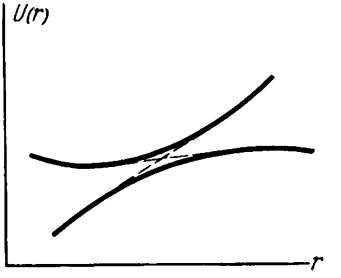


Fig. 27

Siamo arrivati cosí al risultato che in una molecola biatomica possono intersecarsi soltanto i termini di diversa simmetria, mentre l'intersezione di termini con una stessa simmetria è impossibile (*E. Wigner*, *J. von Neumann*, 1929). Se da un calcolo approssimato risulta che due termini con una stessa simmetria si intersecano, nell'approssimazione successiva questi termini risulteranno separati, come è rappresentato nella fig. 27 dalle curve in grassetto.

Sottolineiamo che questo risultato si riferisce non soltanto alla molecola biatomica, ma è in realtà un teorema generale della meccanica quantistica che vale sempre quando l'hamiltoniano ha un certo parametro e, di conseguenza, i suoi autovalori sono funzioni di questo parametro. La condizione generale della teoria dei gruppi (vedi § 96), che determina la possibilità dell'intersezione dei termini, richiede che i termini debbano riferirsi a diverse rappresentazioni irriducibili del gruppo di simmetria dell'hamiltoniano del sistema[1]).

In una molecola poliatomica i termini elettronici sono funzioni non di uno, ma di piú parametri, le distanze fra i diversi nuclei.

Sia s il numero di distanze internucleari indipendenti in una molecola N-atomica ($N > 2$), per una disposizione arbitraria dei nuclei, questo numero è uguale a $s = 3N - 6$. Ogni termine

---

[1]) Eccezione apparente da questa regola fanno i termini elettronici dello ione H_2^+. Questi termini sono caratterizzati dalla proiezione del momento angolare Λ e da due numeri quantici ellittici n_ξ, n_η (vedi problema del § 78). Poiché tutti questi numeri sono legati a funzioni di variabili diverse, non c'è, in generale, niente che ostacoli l'intersezione dei termini $E(R)$ che differiscono per valori della coppia n_ξ, n_η ma che abbiano lo stesso Λ, benché tali termini abbiano la stessa simmetria rispetto a rotazioni e riflessioni. In realtà, però, la separabilità delle variabili nell'equazione di Schrödinger in un dato sistema significa che il suo hamiltoniano ha una simmetria piú alta di quanto non risulti dalle sue proprietà geometriche; rispetto a questo gruppo di simmetria totale gli stati con valori diversi dei numeri n_ξ, n_η si riferiscono a tipi diversi.

$U_n(r_1, \ldots r_s)$ rappresenta, dal punto di vista geometrico, una superficie nello spazio a $s + 1$ dimensioni, e si può dire che queste superfici si intersecano secondo varietà di diverse dimensioni: da 0 (intersezione in un punto) a $s - 1$.

Tutta la deduzione fatta sopra resta valida con la sola differenza che la perturbazione V è determinata ora non da uno, ma da s parametri, ossia dagli spostamenti $\delta r_1, \ldots, \delta r_s$. Ma già con due parametri le due equazioni (79,5) possono, in generale, venire soddisfatte. Siamo arrivati cosí al risultato che nelle molecole poliatomiche due termini qualsiasi possono intersecarsi. Se i termini hanno la stessa simmetria, l'intersezione è determinata dalle due condizioni (79,5), da dove segue che il numero di dimensioni della varietà d'intersezione è $s - 2$. Ma se i termini hanno una simmetria differente, resta una sola condizione, e l'intersezione rappresenta una varietà a $s - 1$ dimensioni.

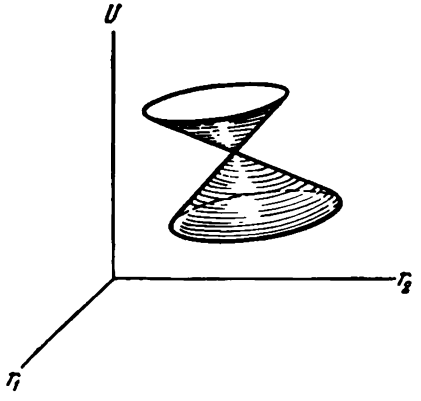


Fig. 28

Cosí, per $s = 2$ i termini sono rappresentati da superfici in un sistema di coordinate tridimensionale. Queste superfici si intersecano lungo le curve ($s - 1 = 1$) se i termini hanno simmetria differente, e in punti ($s - 2 = 0$) se i termini hanno simmetria identica. Non è difficile stabilire la forma delle superfici nell'intorno del punto d'intersezione nell'ultimo caso. I valori dell'energia nell'intorno dei punti d'intersezione dei termini sono dati dalla formula (79,4). In questa espressione, gli elementi di matrice V_{11}, V_{22}, V_{12} sono funzioni lineari degli spostamenti δr_1, δr_2 e, di conseguenza, funzioni lineari delle distanze r_1, r_2 stesse. Ma, come è noto dalla geometria analitica, tale equazione determina un cono ellittico. Quindi, nell'intorno dei punti d'intersezione i termini sono rappresentati dalla superficie di un cono ellittico a due falde arbitrariamente orientato (fig. 28).

§ 80. *Connessione tra termini molecolari ed atomici*

Aumentando la distanza fra i nuclei in una molecola biatomica otteniamo al limite due atomi (o due ioni) isolati. Si pone allora la questione della corrispondenza fra il termine elettronico della molecola e gli stati degli atomi dopo la separazione (*E. Wigner*, *E. Witmer*, 1928). Questo legame non è univoco: avvicinando due

atomi che si trovano in stati determinati, si può ottenere una molecola in diversi stati elettronici.

Supponiamo dapprima che la molecola sia costituita da due atomi diversi. Siano gli atomi isolati in stati con momenti angolari orbitali L_1, L_2 e con spin S_1, S_2, e sia $L_1 \geqslant L_2$. Le proiezioni dei momenti sul segmento che congiunge i nuclei prendono i valori $M_1 = -L_1$, $-L_1 + 1, \ldots, L_1$ e $M_2 = -L_2, -L_2 + 1, \ldots, L_2$. Il modulo della somma $M_1 + M_2$ determina il momento Λ che si ottiene nell'avvicinarsi degli atomi. Combinando tutti i valori possibili di M_1 e M_2, troviamo che i vari valori di $\Lambda = |M_1 + M_2|$ si ottengono il numero di volte seguente:

$$\begin{array}{ll}
\Lambda = L_1 + L_2 & 2 \text{ volte,} \\
L_1 + L_2 - 1 & 4 \text{ volte,} \\
\ldots\ldots\ldots\ldots, & \\
L_1 - L_2 & 2(2L_2 + 1) \text{ volte,} \\
L_1 - L_2 - 1 & 2(2L_2 + 1) \text{ volte,} \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, & \\
1 & 2(2L_2 + 1) \text{ volte,} \\
0 & 2L_2 + 1 \text{ volte.}
\end{array}$$

Ricordando che tutti i termini con $\Lambda \neq 0$ sono doppiamente degeneri e con $\Lambda = 0$ non degeneri, troviamo che si possono ottenere:

$$\begin{array}{lll}
1 \text{ termine} & \text{con } \Lambda = L_1 + L_2, & \\
2 \text{ termini} & \text{con } \Lambda = L_1 + L_2 - 1, & \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & \\
2L_2 + 1 \text{ termini} & \text{con } \Lambda = L_1 - L_2, & (80,1) \\
2L_2 + 1 \text{ termini} & \text{con } \Lambda = L_1 - L_2 - 1, & \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, & & \\
2L_2 + 1 \text{ termini} & \text{con } \Lambda = 0; &
\end{array}$$

in tutto $(2L_2 + 1)(L_1 + 1)$ termini con valori di Λ da 0 a $L_1 + L_2$.

Gli spin S_1, S_2 di entrambi gli atomi si combinano nello spin totale della molecola secondo la regola generale di addizione dei momenti dando i seguenti valori possibili di S:

$$S = S_1 + S_2,\ S_1 + S_2 - 1,\ \ldots,\ |S_1 - S_2|. \qquad (80,2)$$

Combinando ciascuno di questi valori con tutti i valori di Λ (80,1), otteniamo la lista completa di tutti i termini possibili della molecola che si forma.

Per i termini Σ si pone anche la questione del segno. È facile risolverla, osservando che le funzioni d'onda della molecola per $r \to \infty$ si possono scrivere sotto forma di prodotti (o di somma di

prodotti) delle funzioni d'onda di entrambi gli atomi. Il momento $\Lambda = 0$ si può ottenere o per addizione di momenti non nulli degli atomi $M_1 = -M_2$, o per $M_1 = M_2 = 0$. Indichiamo con $\psi^{(1)}_{M_1}$, $\psi^{(2)}_{M_2}$ le funzioni d'onda del primo e del secondo atomo. Per $M = |M_1| = |M_2| \neq 0$, scriviamo i prodotti simmetrizzati e antisimmetrizzati

$$\psi^+ = \psi^{(1)}_M \psi^{(2)}_{-M} + \psi^{(1)}_{-M} \psi^{(2)}_M,$$

$$\psi^- = \psi^{(1)}_M \psi^{(2)}_{-M} - \psi^{(1)}_{-M} \psi^{(2)}_M.$$

La riflessione rispetto ad un piano verticale (passante per l'asse della molecola) cambia il segno della proiezione del momento sull'asse, cosicché $\psi^{(1)}_M$, $\psi^{(2)}_M$ diventano, rispettivamente, $\psi^{(1)}_{-M}$, $\psi^{(2)}_{-M}$, e viceversa. La funzione ψ^+ resta immutata, mentre la funzione ψ^- cambia segno; la prima corrisponde quindi al termine Σ^+ e la seconda al termine Σ^-. In tal modo, per ogni valore di M si ottiene un termine Σ^+ e un termine Σ^-. Poiché M può avere L_2 valori diversi ($M = 1, \ldots, L_2$), si ottengono in tutto L_2 termini Σ^+ e Σ^-.

Se invece $M_1 = M_2 = 0$, la funzione d'onda della molecola si scrive nella forma $\psi = \psi^{(1)}_0 \psi^{(2)}_0$. Per mettere in luce il comportamento della funzione $\psi^{(1)}_0$ in una riflessione rispetto ad un piano verticale, scegliamo un sistema di coordinate avente per origine il centro del primo atomo e per asse z l'asse della molecola e osserviamo che una riflessione rispetto al piano xz è equivalente ad un'inversione nell'origine delle coordinate seguita da una rotazione di 180° intorno all'asse y. Nell'inversione la funzione $\psi^{(1)}_0$ viene moltiplicata per P_1, essendo $P_1 = \pm 1$ la parità dello stato dato del primo atomo. Inoltre, il risultato dell'applicazione alla funzione d'onda dell'operazione di rotazione infinitesima (e di ogni rotazione finita) è completamente determinato dal momento orbitale totale dell'atomo. È sufficiente quindi considerare il caso particolare di un atomo con un elettrone con momento orbitale l (e con componente z del momento $m = 0$); scrivendo poi L in luogo di l, otteniamo la risposta cercata per un atomo arbitrario. La parte angolare della funzione d'onda dell'elettrone con $m = 0$ è, a meno di un coefficiente costante, P_l (cos θ) (vedi la (28,8)). La rotazione di 180° intorno all'asse y è la trasformazione $x \to -x$, $y \to y$, $z \to -z$ o, in coordinate sferiche, $r \to r$, $\theta \to \pi - \theta$, $\varphi \to \pi - \varphi$. Allora $\cos\theta \to -\cos\theta$ e la funzione P_l (cos θ) va moltiplicata per $(-1)^l$.

Concludiamo quindi che per una riflessione rispetto ad un piano verticale la funzione $\psi^{(1)}_0$ viene moltiplicata per $(-1)^{L_1} P_1$. Analogamente, $\psi^{(2)}_0$ viene moltiplicata per $(-1)^{L_2} P_2$, cosicché la funzione d'onda $\psi = \psi^{(1)}_0 \psi^{(2)}_0$ risulterà moltiplicata in totale per $(-1)^{L_1+L_2} P_1 P_2$. Il termine sarà Σ^+ o Σ^- a seconda che questo fattore è uguale a $+1$ o a -1.

Riunendo i risultati ottenuti, troviamo che nel numero totale $2L_2 + 1$ dei termini Σ (con ciascuna delle molteplicità possibili),

$L_2 + 1$ termini sono termini Σ^+ e L_2 termini sono termini Σ^- (se $(-1)^{L_1+L_2}P_1P_2 = +1$) o viceversa (se $(-1)^{L_1+L_2}P_1P_2 = -1$).

Passiamo ora ad una molecola costituita da atomi identici. Le regole di composizione degli spin e dei momenti angolari orbitali degli atomi per ottenere S e Λ totali della molecola restano qui le stesse che per una molecola costituita da atomi diversi. L'unico fatto nuovo è che i termini possono essere pari e dispari. Occorre allora distinguere due casi: combinazione di atomi che si trovano in stati identici o in stati diversi.

Se gli atomi si trovano in stati diversi[1]), il numero totale di termini possibili si raddoppia (rispetto al numero che si avrebbe per atomi diversi). Infatti, la riflessione nell'origine delle coordinate (coincidente con il punto di mezzo dell'asse della molecola) porta allo scambio degli stati di entrambi gli atomi. Simmetrizzando o antisimmetrizzando la funzione d'onda della molecola rispetto allo scambio degli stati degli atomi, otteniamo due termini (con Λ e S identici) di cui uno è pari e l'altro dispari. In tal modo, otteniamo in tutto un numero uguale di termini pari e di termini dispari.

Se invece i due atomi si trovano in stati identici, il numero totale di stati resta lo stesso che per la molecola con atomi diversi. Quanto alla parità di questi stati, uno studio (che non riportiamo qui data la sua complessità)[2]) conduce ai seguenti risultati.

Siano N_g, N_u i numeri dei termini pari e dispari con valori dati di Λ e S. Allora:

se Λ è dispari, $N_g = N_u$,

se Λ è pari e S pari ($S = 0, 2, 4, \ldots$), $N_g = N_u + 1$,

se Λ è pari e S dispari ($S = 1, 3, \ldots$), $N_u = N_g + 1$.

Infine, per i termini Σ occorre distinguere ancora i termini Σ^+ e Σ^-. Vale qui la regola:

$$\text{se } S \text{ è pari}, \qquad N_g^+ = N_u^- + 1 = L + 1,$$
$$\text{se } S \text{ è dispari}, \qquad N_u^+ = N_g^- + 1 = L + 1$$

(dove $L_1 = L_2 \equiv L$). Tutti i termini Σ^+ hanno la parità $(-1)^S$, e tutti i termini Σ^- la parità $(-1)^{S+1}$.

Accanto alle questioni studiate del legame fra i termini molecolari e i termini degli atomi che si ottengono per $r \to \infty$, si può anche porre la questione del legame dei termini molecolari con i termini dell'« atomo composto » che si otterrebbe per $r \to 0$, cioè riducendo

---

[1]) In particolare, si può trattare della combinazione di un atomo neutro con un atomo ionizzato.

[2]) Vedi *E. Wigner*, *E. Witmer*, Zs. f. Physik, 51, 859, (1928).

i due nuclei ad un punto (per esempio, il legame fra i termini dell molecola H_2 e dell'atomo He). A questo proposito, si possono stabi lire senza difficoltà le seguenti regole. Il termine dell'atomo « com posto » con spin S, momento angolare orbitale L e parità P pu originare, separando gli atomi componenti, termini molecolari co spin S e con momento angolare rispetto all'asse $\Lambda = 0, 1, \ldots L$, e per ciascuno di questi valori di Λ si ottiene un solo termine La parità del termine molecolare coincide con la parità P del termin atomico (g per $P = +1$ e u per $P = -1$). Il termine molecolar con $\Lambda = 0$ sarà Σ^+ se $(-1)^L P = +1$, o Σ^- se $(-1)^L P = -1$.

PROBLEMI

1. Determinare i termini possibili delle molecole H_2, N_2, O_2, Cl_2 che s possono ottenere combinando gli atomi negli stati fondamentali.

Soluzione. Secondo le regole esposte nel testo, troviamo i termini possibil seguenti:

molecola H_2 (atomi negli stati ^2S): $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$;
» N_2 (» » » ^4S): $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$, $^5\Sigma_g^+$, $^7\Sigma_u^+$;
» Cl_2 (» » » ^2P): $2^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_u^-$, $^1\Pi_g$, $^1\Pi_u$, $^1\Delta_g$, $2^3\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_g^-$, $^3\Pi_g$, $^3\Pi_u$, $^3\Delta_u$;
» O_2 (» » » ^3P): $2^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_u^-$, $^1\Pi_g$, $^1\Pi_u$, $^1\Delta_g$, $2^3\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_g^-$ $^3\Pi_u$, $^3\Pi_g$, $^3\Delta_u$, $2^5\Sigma_g^+$, $^5\Sigma_u^-$, $^5\Pi_g$, $^5\Pi_u$, $^5\Delta_g$

(le cifre davanti al simbolo del termine indicano il numero di termini del dat tipo se questo numero è superiore a 1).

2. Lo stesso problema per le molecole HCl, CO.

Soluzione. Nella combinazione di diversi atomi è essenziale anche la parità dei loro stati. Secondo la formula (31,6), troviamo che gli stati fondamentali degli atomi H, O, C sono pari e degli atomi Cl dispari (per la configurazione elettronica degli atomi vedi tabella 3). Secondo le regole esposte nel testo. troviamo

molecola HCl (atomi negli stati ^2S_g, ^2P_u): $^{1,3}\Sigma^+$, $^{1,3}\Pi$;
» CO (» » » ^3P_g, ^3P_g): $2^{1,3,5}\Sigma^+$, $^{1,3,5}\Sigma^-$, $2^{1,3,5}\Pi$, $^{1,3,5}\Delta$.

§ 81. *Valenza*

La proprietà degli atomi di combinarsi per formare una molecola viene descritta mediante il concetto di *valenza*. A ogni atomo si attribuisce una valenza determinata, e quando gli atomi si combinano, le loro valenze si devono saturare a vicenda, cioè a ogni legame di valenza di un atomo deve corrispondere un legame di valenza di un altro atomo. Per esempio, nella molecola di metano CH_4 i quattro legami di valenza dell'atomo di carbonio sono saturati dai legami di valenza dei quattro atomi monovalenti di idrogeno. Affrontando l'interpretazione fisica della valenza, cominciamo da un'esempio elementare: la combinazione di due atomi d'idrogeno nella molecola H_2.

Consideriamo due atomi d'idrogeno, ambedue nello stato fondamentale (^2S). Combinandoli, si può ottenere un sistema che si trova nello stato molecolare $^1\Sigma_g^+$ o $^3\Sigma_u^+$. Il termine di singoletto corrisponde a una funzione d'onda di spin antisimmetrica e il termine di tripletto a una funzione simmetrica. La funzione d'onda delle coordinate è, al contrario, simmetrica per il termine $^1\Sigma$ e antisimmetrica per il termine $^3\Sigma$. È evidente che il termine fondamentale della molecola H_2 può essere solo il termine $^1\Sigma$. Infatti, la funzione d'onda antisimmetrica $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ($\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$ sono i raggi vettori dei due elettroni) ha comunque dei nodi (essa si annulla per $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$) e non può perciò corrispondere al livello piú basso del sistema.

Un calcolo numerico mostra che il termine elettronico $^1\Sigma$ ha effettivamente un minimo profondo corrispondente alla formazione di una molecola stabile H_2. Nello stato $^3\Sigma$ invece l'energia $U(r)$ decresce monotonamente al crescere della distanza fra i nuclei, ciò che corrisponde ad una mutua repulsione fra i due atomi H[1]) (fig. 29).

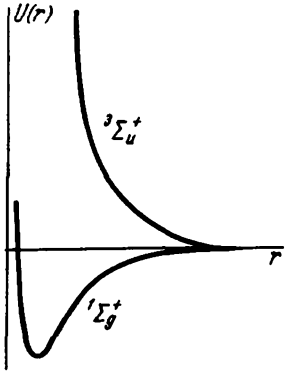


Fig. 29

Cosí, nello stato fondamentale lo spin totale della molecola d'idrogeno è nullo: $S = 0$. Risulta che di questa proprietà godono praticamente le molecole di tutte le combinazioni chimicamente stabili degli elementi dei gruppi principali. Fra le molecole inorganiche, fanno eccezione le molecole biatomiche O_2 (stato fondamentale $^3\Sigma$), NO (stato fondamentale $^2\Pi$) e le molecole triatomiche NO_2, ClO_2 (spin totale $S = 1/2$).

Per quanto riguarda gli elementi dei gruppi intermedi, essi godono di proprietà particolari di cui si parlerà piú avanti, dopo aver studiato le proprietà di valenza degli elementi dei gruppi principali.

La capacità degli atomi di combinarsi è legata quindi ai loro spin (*W. Heitler*, *H. London*, 1927). La combinazione avviene in modo tale che gli spin degli atomi si compensano mutuamente. Come caratteristica quantitativa della capacità degli atomi di combinarsi, è opportuno servirsi di un numero intero, vale a dire del doppio dello spin dell'atomo. Questo numero coincide con la valenza chi-

---

[1]) Prescindiamo qui dalle forze di attrazione di Van der Waals fra gli atomi (vedi § 89). L'esistenza di queste forze implica la presenza di un minimo (situato a distanze piú grandi) anche sulla curva $U(r)$ del termine $^3\Sigma$. Questo minimo è, però, poco profondo rispetto al minimo sulla curva del termine $^1\Sigma$, e sarebbe impercettibile sulla scala della fig. 29.

mica dell'atomo. È da tener presente che uno stesso atomo può avere diversa valenza a seconda dello stato in cui si trova.

Consideriamo da questo punto di vista gli elementi dei gruppi principali del sistema periodico. Gli elementi del primo gruppo (prima colonna della tabella 3, gruppo dei metalli alcalini) hanno nello stato fondamentale spin $S = 1/2$, e la loro valenza è corrispondentemente uguale a 1. Uno stato eccitato con spin maggiore può essere ottenuto solo per perturbazione di un elettrone dello strato occupato. Ne segue che questi stati si trovano cosí in alto che l'atomo eccitato non può formare una molecola stabile[1]).

Gli atomi degli elementi del secondo gruppo (seconda colonna della tabella 3, gruppo dei metalli alcalino-terrosi) hanno nello stato fondamentale spin $S = 0$. Quindi nello stato fondamentale questi atomi non possono entrare in combinazioni chimiche. Tuttavia, lo stato eccitato avente nello strato incompleto la configurazione sp in luogo di s^2 e spin totale $S = 1$ è situato relativamente vicino allo stato fondamentale. La valenza dell'atomo in questo stato è uguale a 2; questa è la valenza fondamentale degli elementi del secondo gruppo.

Gli elementi del terzo gruppo hanno nello stato fondamentale la configurazione elettronica s^2p con spin $S = 1/2$. Eccitando però un elettrone nello strato s completo, si ottiene uno stato eccitato con configurazione sp^2 e con spin $S = 3/2$ situato in prossimità dello stato fondamentale. Ne segue che gli elementi di questo gruppo si comportano sia come elementi monovalenti, sia come elementi trivalenti. I primi elementi di questo gruppo (B, Al) si comportano esclusivamente come elementi trivalenti. La tendenza alla valenza 1 cresce insieme con il numero atomico, cosicché Tl si comporta già sia come elemento monovalente che trivalente (per esempio, nelle combinazioni TlCl e $TlCl_3$). Ciò è dovuto al fatto che nei primi elementi del gruppo il vantaggio energetico dell'energia di legame piú grande nelle combinazioni dell'elemento trivalente (rispetto alle combinazioni dell'elemento monovalente) prevale sull'energia di eccitazione dell'atomo.

Negli elementi del quarto gruppo lo stato fondamentale ha la configurazione s^2p^2 con spin 1, e lo stato eccitato vicino ha la configurazione sp^3 con spin 2. A questi stati corrispondono le valenze 2 e 4. Cosí come nel terzo gruppo, i primi elementi del quarto gruppo (C, Si) risultano avere essenzialmente la valenza piú alta (fa eccezione, ad esempio, la combinazione CO), mentre la tendenza alla valenza piú bassa cresce col crescere del numero atomico.

Negli atomi degli elementi del quinto gruppo lo stato fondamentale ha la configurazione s^2p^3 con spin $S = 3/2$, cosicché la valenza

---

[1]) Per quanto concerne gli elementi Cu, Ag, Au, vedi la fine di questo paragrafo.

corrispondente è uguale a 3. Uno stato eccitato con spin maggiore può essere ottenuto soltanto se un elettrone passa nello strato con il valore successivo del numero quantico principale. Lo stato piú vicino di questo genere ha la configurazione sp^3s' e spin $S = 5/2$ (con s' indichiamo qui convenzionalmente lo stato s dell'elettrone con numero quantico principale maggiore di un'unità che nello stato s). Benché l'energia di eccitazione di questo stato sia relativamente grande, l'atomo eccitato può entrare in composti stabili. Conformemente a ciò, gli elementi del quinto gruppo si comportano come elementi trivalenti e pentavalenti (cosí, l'azoto è trivalente in NH_3 e pentavalente in HNO_3).

Nel sesto gruppo degli elementi, nello stato fondamentale (configurazione s^2p^4) lo spin è uguale a 1, cosicché l'atomo è bivalente. L'eccitazione di uno degli elettroni p conduce allo stato s^2p^3s' con spin 2, e l'eccitazione di un altro elettrone ancora, l'elettrone s, conduce allo stato $sp^3s'p'$ con spin 3. Nei due stati eccitati l'atomo può combinarsi e dare una molecola stabile, esibendo, rispettivamente, le valenze 4 e 6. Il primo elemento del sesto gruppo (l'ossigeno) esibisce soltanto la valenza 2, mentre gli elementi seguenti del gruppo esibiscono anche valenze superiori (cosí, lo zolfo in H_2S, SO_2, SO_3 è, rispettivamente, bi-, quadri- ed esavalente).

Nel settimo gruppo (alogeni), nello stato fondamentale (configurazione s^2p^5, spin $S = 1/2$) gli atomi sono monovalenti. Essi possono, però, entrare in composti stabili anche negli stati eccitati con configurazioni s^2p^4s', $s^2p^3s'p'$, $sp^3s'p'^2$ e con spin uguali, rispettivamente, a 3/2, 5/2, 7/2, che corrispondono alle valenze 3, 5, 7. Inoltre, il primo elemento del gruppo (F) è sempre monovalente, mentre gli elementi seguenti esibiscono anche una valenza superiore (cosí, il cloro in HCl, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$ è, rispettivamente, mono-, tri-, penta- ed eptavalente).

Infine, gli atomi degli elementi del gruppo dei gas nobili hanno nello stato fondamentale gli strati completamente occupati (cosicché lo spin $S = 0$), e le loro energie di eccitazione sono grandi. Ne segue che la valenza è nulla e questi elementi sono chimicamente inerti[1]).

A proposito di tutti questi ragionamenti occorre fare l'osserva-

---

[1]) Alcuni di essi entrano tuttavia in composti stabili (con fluoro, ossigeno). Non è escluso che queste valenze siano legate a passaggi degli elettroni dallo strato completo esterno a stati energetici incompleti relativamente vicini l (o d).

Ricordiamo anche un effetto peculiare di attrazione che appare nell'interazione di un atomo di gas nobile con un atomo eccitato dello stesso elemento. Questo effetto è legato al raddoppiarsi del numero di stati possibili che si ottengono nella combinazione di due atomi con stati diversi (vedi § 80). Il passaggio dell'eccitazione da un atomo all'altro sostituisce allora l'interazione di scambio che conduce alla valenza ordinaria. La molecola He_2 fornisce un esempio di molecola di questo genere. Si ha un legame di questo tipo negli ioni molecolari composti di due atomi identici (per esempio, H_2^+).

zione generale seguente. L'asserzione che un atomo entra in una molecola con una valenza propria del suo stato eccitato non significa affatto che, allontanando gli atomi a grandi distanze, otteniamo necessariamente un atomo eccitato. Essa significa soltanto che la distribuzione della densità elettronica nella molecola è tale che intorno al nucleo dell'atomo dato essa è vicina alla distribuzione elettronica nell'atomo eccitato isolato. Per quanto riguarda il limite al quale tende la distribuzione elettronica al crescere della distanza fra i nuclei questo può benissimo corrispondere ad atomi non eccitati.

Nella combinazione degli atomi in molecole, gli strati elettronici completi degli atomi cambiano poco. La distribuzione elettronica della densità negli strati incompleti può, invece, cambiare considerevolmente. Nei casi piú tipici del cosiddetto *legame eteropolare* tutti gli elettroni di valenza passano da un atomo all'altro, cosicché si può dire che la molecola è costituita da ioni con cariche (in unità *e*) uguali alla loro valenza. Gli elementi del primo gruppo sono elettropositivi: nei composti eteropolari essi cedono elettroni, formando ioni positivi. Passando ai gruppi seguenti, l'elettropositività decresce gradualmente trasformandosi in elettronegatività che è propria in misura maggiore degli elementi del settimo gruppo. A proposito dell'eteropolarità occorre fare un'osservazione analoga a quella fatta sugli atomi eccitati in una molecola. Se la molecola è eteropolare, ciò non significa affatto che, allontanando gli atomi, otteniamo necessariamente due ioni. Cosí, dalla molecola CsF otterremmo effettivamente degli ioni Cs^+ e F^-, ma la molecola NaF dà al limite atomi neutri Na e F (poiché l'affinità del fluoro per l'elettrone è superiore al potenziale di ionizzazione del cesio, ma inferiore al potenziale di ionizzazione del sodio).

Nel caso limite opposto, del cosiddetto *legame omeopolare*, gli atomi nella molecola restano in media neutri. Le molecole omeopolari, contrariamente a quelle eteropolari, non hanno momento dipolare notevole. La differenza fra i tipi di legame etero- e omeopolare è puramente quantitativa, e si possono realizzare tutti i casi intermedi.

Veniamo ora agli elementi dei gruppi intermedi. Gli elementi dei gruppi del palladio e del platino differiscono poco dagli elementi dei gruppi principali per quanto riguarda il carattere delle proprietà di valenza. La differenza consiste nel fatto che, a causa della posizione relativamente profonda degli elettroni *d* nell'atomo, questi interagiscono in modo piú debole con gli altri atomi della molecola. Ne segue che fra i composti di questi elementi sono relativamente frequenti composti « non saturati » con molecole che hanno spin non nullo (di fatto non superiore a 1/2). Ciascuno degli elementi può esibire diverse valenze che possono differire qui anche di un'unità, e non soltanto di due, come negli elementi dei gruppi principali (dove

il cambiamento della valenza è dovuto all'eccitazione di un elettrone con spin compensato per cui si liberano contemporaneamente spin di una coppia di elettroni).

Gli elementi del gruppo delle terre rare sono caratterizzati dalla presenza dello strato *f* incompleto. Gli elettroni *f* sono distribuiti piú in profondità che gli elettroni *d* e, di conseguenza, non compartecipano per niente alla valenza. La valenza degli elementi delle terre rare è determinata quindi solo dagli elettroni *s* e *p* degli strati incompleti[1]). Tuttavia, occorre tener presente che nell'eccitazione dell'atomo gli elettroni *f* possono passare agli stati *s* e *p*, aumentando cosí la valenza di un'unità. Anche gli elementi delle terre rare esibiscono perciò valenze che si differenziano di un'unità (sono tutti di fatto trivalenti e quadrivalenti).

Una posizione specifica è occupata dagli elementi del gruppo dell'attinio. Ac e Th non contengono elettroni *f*, e alle loro valenze partecipano gli elettroni *d*; essi sono quindi analoghi, per le loro proprietà chimiche, agli elementi dei gruppi del palladio e del platino e non agli elementi delle terre rare. Per quanto riguarda l'uranio, anche se l'atomo U contiene nello stato fondamentale elettroni *f*, nelle sue combinazioni gli elettroni *f* non partecipano. Infine, gli atomi degli elementi Np, Pu, Am, Cm conservano gli elettroni *f* anche nelle combinazioni, ma sono gli elettroni *s* e *d* a determinare le loro valenze. In questo senso essi sono omologhi all'uranio. Il numero massimo possibile di elettroni *s* e *d* « non accoppiati » è uguale a 1 e 5, rispettivamente; quindi la valenza massima degli elementi del gruppo dell'attinio è uguale a sei (mentre la valenza massima degli elementi delle terre rare con elettroni *s* e *p* partecipanti alla valenza è uguale a $1 + 3 = 4$).

Gli elementi del gruppo del ferro occupano una posizione di mezzo, per quanto riguarda la loro proprietà di valenza, fra gli elementi delle terre rare e gli elementi dei gruppi del palladio e del platino. Nei loro atomi gli elettroni *d* si trovano relativamente in profondità e non partecipano affatto al legame di valenza in tutta una serie di combinazioni. Di conseguenza, in queste combinazioni gli elementi del gruppo del ferro si comportano come gli elementi delle terre rare. Appartengono a questa categoria composti del tipo ionico (per esempio, $FeCl_2$, $FeCl_3$) in cui gli atomi del metallo entrano sotto forma di semplici cationi. Alla pari degli elementi delle terre rare, gli elementi del gruppo del ferro possono esibire in queste combinazioni le valenze piú disparate.

Un altro tipo di combinazioni degli elementi del gruppo del ferro sono i cosiddetti composti *complessi*. Essi sono caratterizzati dal fatto che l'atomo dell'elemento intermedio entra nella molecola

[1]) Gli elettroni *d* presenti negli strati incompleti degli atomi di alcuni elementi delle terre rare non sono importanti poiché, di fatto, questi atomi entrano sempre in composti in stati eccitati in cui gli elettroni *d* sono assenti.

non sotto forma di ione semplice, ma esso stesso è parte di uno ione complesso (per esempio, lo ione MnO_4^- in $KMnO_4$, lo ione $Fe(CN)_6^{---}$ in $K_4Fe(CN)_6$). In tali ioni complessi gli atomi si trovano piú vicini fra di loro che nelle combinazioni ioniche semplici, e i loro elettroni *d* partecipano al legame di valenza. Ne segue che nei composti complessi gli elementi del gruppo del ferro si comportano come gli elementi dei gruppi del palladio e del platino.

È da sottolineare infine che gli elementi Cu, Ag, Au, assegnati nel § 73 ai gruppi principali, si comportano in tutta una serie di combinazioni come elementi intermedi. Questi elementi sono capaci di esibire valenza superiore all'unità grazie al passaggio degli elettroni dallo strato *d* nello strato energetico *p* vicino (per esempio, in Cu da 3*d* in 4*p*). In tali combinazioni gli atomi hanno lo strato *d* incompleto e si comportano perciò come atomi intermedi (Cu come gli elementi del gruppo del ferro, e Ag, Au come gli elementi dei gruppi Pd e Pt).

PROBLEMA

Determinare i termini elettronici dello ione molecolare H_2^+ che si ottiene nella combinazione dell'atomo d'idrogeno nello stato fondamentale con lo ione H^+ a grandi (rispetto al raggio di Bohr) distanze R fra i nuclei (*L. D. Landau*, 1961; *C. Herring*, 1961)[1].

Soluzione. Per la sua impostazione, questo problema è analogo al problema 3 del § 50: in luogo di due buche di potenziale unidimensionali, abbiamo qui due buche tridimensionali (intorno ai due nuclei) a simmetria assiale globale intorno alla retta che congiunge i nuclei. Il livello $E_0 = -1/2$ (il livello fondamentale dell'atomo d'idrogeno)[2] si separa in due livelli $U_g(R)$ e $U_u(R)$ (termini $^2\Sigma_g^+$ e $^2\Sigma_u^+$) corrispondenti alle funzioni d'onda elettroniche

$$\psi_{g,u}(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_0(x, y, z) \pm \psi_0(-x, y, z)],$$

simmetrica e antisimmetrica rispetto al piano $x = 0$ che divide in due parti uguali la distanza fra i nuclei (situati nei punti $x = \pm R/2$ sull'asse x). Qui $\psi_0(x, y, z)$ è la funzione d'onda dell'elettrone in una delle buche di potenziale. In modo analogo a quanto è stato fatto nel problema 3 del § 50, otteniamo

$$U_{g,u}(R) - E_0 = \mp \int\int \psi_0 \frac{\partial \psi_0}{\partial x}\, dy\, dz, \tag{1}$$

dove l'integrazione è estesa al piano $x = 0$[3].

---

[1]) Per soluzione di un problema analogo per la molecola H_2 vedi *L. P. Gorkov*, *L. P. Pitaievskij*. DAN SSSR (Atti dell'Accademia delle scienze dell'URSS) **151**, 822 (1963); *C. Herring*, *M. Flicker*, Phys. Rev. **134A**, 362 (1964) (nel secondo articolo è stato corretto un errore di calcolo commesso nel primo).

[2]) In questo problema usiamo unità atomiche.

[3]) Sottolineiamo che l'effetto cercato è localizzato quindi nella regione delle distanze per cui l'elettrone interagisce ugualmente con i due nuclei.

Cerchiamo la funzione ψ_0 (corrispondente per esempio, al moto intorno al nucleo 1 che si trova nel punto $x = R/2$) nella forma

$$\psi_0 = \frac{a}{\sqrt{\pi}} e^{-r_1}, \tag{2}$$

dove a è una funzione lentamente variabile (nell'atomo d'idrogeno si avrebbe $a = 1$). La funzione ψ_0 deve soddisfare l'equazione di Schrödinger

$$\frac{1}{2} \Delta\psi + \left(-\frac{1}{2} - \frac{1}{R} + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \psi = 0 \tag{3}$$

(r_1, r_2 sono le distanze dell'elettrone dai nuclei 1 e 2); per l'energia totale dell'elettrone si ha in questa equazione la differenza $E_0 - 1/R$, perché E_0 stessa contiene in sé anche l'energia $1/R$ della repulsione coulombiana dei nuclei.

Poiché la funzione ψ_0 decresce rapidamente con la distanza dall'asse x, nell'integrale (1) è essenziale solo la regione dei valori piccoli (rispetto ad R) di y, z. Per y, $z \ll R$ la sostituzione della (2) nella (3) dà

$$\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{a}{R/2 + x} - \frac{a}{R} = 0$$

(abbiamo trascurato le derivate seconde della funzione lentamente variabile a e posto $r_2 \approx R/2 + x$). La soluzione di questa equazione, che si tende ad uno per $x \to R/2$ (cioè nell'intorno del nucleo 1), è

$$a = \frac{2R}{R + 2x} \exp\left(\frac{x}{R} - \frac{1}{2} \right).$$

La formula (1) ci dà ora

$$U_{g,u} - E_0 = \mp \frac{4}{\pi e} \int_{R/2}^{\infty} e^{-2r_1} 2\pi r_1 \, dr_1 = \mp 2Re^{-R-1}.$$

Il valore della separazione è[1])

$$U_g - U_u = -4Re^{-R-1}. \tag{4}$$

A distanze sufficientemente grandi questa espressione esponenzialmente decrescente diventa inferiore all'effetto del secondo ordine nell'interazione dipolare dell'atomo H con lo ione H^+. Poiché la polarizzabilità dell'atomo d'idrogeno nello stato fondamentale è 9/2 (vedi la (77,9)) e il campo dello ione H^+ è $\mathscr{E} = 1/R^2$, l'energia di interazione corrispondente è uguale a $-9/4R^4$ e, tenendone conto, si ottiene

$$U_{g,u}(R) - E_0 = \mp 2Re^{-R-1} - \frac{9}{4R^4}. \tag{5}$$

Il secondo termine uguaglia il primo soltanto per $R = 10{,}8$. Avvertiamo anche che il termine $U_u(R)$ ha per $R = 12{,}6$ un minimo uguale a $-5{,}8 \cdot 10^{-4}$ unità atomiche ($-1{,}6 \cdot 10^{-3}$ eV)[2]).

---

[1]) Il risultato analogo per la molecola H_2 (vedi gli articoli citati) è: $U_g - U_u = -1{,}64 \cdot R^{5/2} e^{-2R}$.

[2]) Questo minimo, legato alle forze di Van der Waals, è pochissimo profondo rispetto al minimo fondamentale del termine $U_g(R)$ corrispondente allo stato fondamentale dello ione stabile H_2^+; questo minimo fondamentale si trova per $R = 2{,}0$ e costituisce $-0{,}60$ unità atomiche ($-16{,}3$ eV).

§ 82. *Strutture vibrazionale e rotazionale dei termini di singoletto della molecola biatomica*

Come è stato già detto all'inizio di questo capitolo, la grande differenza nelle masse dei nuclei e degli elettroni permette di dividere in due parti il problema della determinazione dei livelli energetici della molecola. Dapprima si determinano i livelli energetici del sistema degli elettroni, considerando i nuclei fissi, come funzione della distanza fra questi ultimi (termini elettronici). Si può considerare poi il moto dei nuclei per uno stato elettronico dato; questo si riduce al problema della interazione dei nuclei come di particelle interagenti secondo la legge $U_n(r)$, dove U_n è il termine elettronico corrispondente. Il moto della molecola comprende il suo spostamento traslazionale in blocco e il moto dei nuclei rispetto al loro centro di massa. Il moto traslazionale non presenta ovviamente interesse, sicché possiamo considerare il centro di massa fisso.

Per comodità di esposizione, consideriamo innanzitutto i termini elettronici in cui lo spin totale S della molecola è nullo (termini di singoletto). Il problema del moto relativo di due particelle (nuclei) interagenti secondo la legge $U(r)$ si riduce al problema del moto di una sola particella con massa M (massa ridotta delle due particelle) nel campo a simmetria centrale $U(r)$. Indichiamo con $U(r)$ l'energia del termine elettronico in considerazione. Quanto al problema del moto in un campo a simmetria centrale $U(r)$, esso si riduce, a sua volta, al problema del moto unidimensionale in un campo con energia efficace uguale alla somma di $U(r)$ e dell'energia centrifuga.

Indichiamo con $\mathbf{K}$ il momento angolare totale della molecola, costituito dal momento angolare orbitale degli elettroni $\mathbf{L}$ e dal momento angolare di rotazione dei nuclei. Allora l'operatore dell'energia centrifuga dei nuclei sarà

$$B(r)(\hat{\mathbf{K}}-\hat{\mathbf{L}})^2,$$

dove abbiamo introdotto la notazione

$$B(r)=\frac{\hbar^2}{2Mr^2}, \tag{82,1}$$

comunemente accettata nella teoria delle molecole biatomiche. Mediando questa grandezza rispetto allo stato elettronico (per r dato), otteniamo l'energia centrifuga in funzione di r che deve appunto entrare nell'energia potenziale efficace $U_K(r)$. Si ha

$$U_K(r)=U(r)+B(r)\overline{(\mathbf{K}-\mathbf{L})^2}, \tag{82,2}$$

dove la sopralineatura indica la media.

Prendiamo la media rispetto allo stato in cui la molecola ha un valore determinato del quadrato del momento totale $\mathbf{K}^2 = K(K+1)$ (K è un numero intero) e un valore determinato della proiezione del

momento elettronico sull'asse della molecola (asse z): $L_z = \Lambda$. Sviluppando le parentesi nella (82,2), abbiamo

$$U_K(r) = U(r) + B(r)K(K+1) - 2B(r)\bar{\mathbf{L}}\mathbf{K} + B(r)\bar{\mathbf{L}}^2. \quad (82,3)$$

L'ultimo termine dipende solo dallo stato elettronico e non contiene affatto il numero quantico K; questo termine si può includere semplicemente nell'energia $U(r)$. Mostriamo che lo stesso si può fare anche col penultimo termine.

Ricordiamo che se la proiezione del momento angolare su un asse ha un valore determinato, anche la media dell'intero vettore momento è diretta lungo questo stesso asse (vedi osservazione alla fine del § 27). Indicando con $\mathbf{n}$ il vettore unitario lungo l'asse z, abbiamo perciò $\bar{\mathbf{L}} = \Lambda\mathbf{n}$. Nella meccanica classica il momento di rotazione di un sistema di due particelle (nuclei) è $[\mathbf{rp}]$, dove $\mathbf{r} = r\mathbf{n}$ è il raggio vettore che congiunge le due particelle, e $\mathbf{p}$ la quantità del loro moto relativo; questa grandezza è perpendicolare a $\mathbf{n}$. Nella meccanica quantistica lo stesso si riferisce all'operatore del momento di rotazione dei nuclei: $(\hat{\mathbf{K}} - \hat{\mathbf{L}})\mathbf{n} = 0$ o $\hat{\mathbf{K}}\mathbf{n} = \hat{\mathbf{L}}\mathbf{n}$. Dall'uguaglianza degli operatori segue ovviamente anche l'uguaglianza dei loro autovalori, e poiché $\mathbf{nL} = L_z = \Lambda$, anche

$$\mathbf{Kn} = \Lambda. \quad (82,4)$$

In tal modo, nel penultimo termine della (82,3) la grandezza $\bar{\mathbf{L}}\mathbf{K} = \mathbf{nK}\Lambda = \Lambda^2$, cioè non dipende da K. Tenendo presente la nuova definizione della funzione $U(r)$, si può finalmente scrivere l'energia potenziale efficace nella forma

$$U_K(r) = U(r) + B(r)K(K+1). \quad (82,5)$$

Osserviamo anche che dall'uguaglianza $K_z = \Lambda$ segue che per Λ dato il numero quantico K può prendere solo i valori

$$K \geqslant \Lambda. \quad (82,6)$$

Risolvendo l'equazione di Schrödinger unidimensionale con l'energia potenziale (82,5), otteniamo una serie di livelli energetici. Conveniamo di numerare questi livelli (per ogni K dato) in ordine di energia crescente con un numero v suscettibile dei valori $v = 0, 1, 2, \ldots$; $v = 0$ corrisponde al livello piú basso. In tal modo, il moto dei nuclei conduce alla separazione di ogni termine elettronico in serie di livelli caratterizzati dai valori dei due numeri quantici K e v.

Il numero di questi livelli (per un termine elettronico dato) può essere sia finito che infinito. Se lo stato elettronico è tale che al limite $r \to \infty$ la molecola si trasforma in due atomi neutri isolati, l'energia potenziale $U(r)$ (e con essa anche $U_K(r)$) tende per $r \to \infty$

al valore limite costante $U(\infty)$ (somma di energie dei due atomi isolati) piú rapidamente che $1/r$ (vedi § 89). Il numero di livelli in un tale campo è finito (vedi § 18); in realtà però per le molecole questo numero è molto grande. I livelli sono allora distribuiti in modo tale che per ogni dato valore di K vi è un numero determinato di livelli (che differiscono per i valori di v), mentre il numero di livelli con K uguali diminuisce con il crescere di K fino ad arrivare a un tale valore di K per cui i livelli vengono a mancare.

Se invece per $r \to \infty$ la molecola si separa in due ioni, allora a grandi distanze $U(r) - U(\infty)$ si trasforma nell'energia di attrazione degli ioni secondo la legge di Coulomb ($\sim 1/r$). In tale campo esiste un numero infinito di livelli che si infittiscono a misura che ci si avvicina al valore limite $U(\infty)$. Notiamo che per la maggior parte delle molecole nello stato fondamentale ha luogo il primo caso; soltanto per un numero relativamente non grande di molecole a grandi distanze fra i nuclei si ottengono ioni.

La dipendenza dei livelli energetici dai numeri quantici non può essere calcolata completamente in forma generale. Tale calcolo è possibile soltanto per livelli relativamente poco eccitati situati non troppo in alto rispetto al livello fondamentale[1]). A questi livelli corrispondono valori piccoli dei numeri quantici K e v. Questi sono i livelli con i quali si ha a che fare nello studio degli spettri molecolari, e quindi questi livelli presentano un interesse particolare.

Il moto dei nuclei in stati debolmente eccitati si può considerare come consistente in piccole oscillazioni attorno alla posizione di equilibrio. Conformemente a ciò, si può sviluppare $U(r)$ in serie di potenze della differenza $\xi = r - r_e$, dove r è il valore di r per cui $U(r)$ è minima. Poiché $U'(r_e) = 0$, allora abbiamo, a meno dei termini del secondo ordine, $U(r) = U_e + \frac{M\omega_e^2}{2}\xi^2$, dove $U_e = U(r_e)$ e ω_e è la frequenza delle oscillazioni. Nel secondo termine della (85,5) (energia centrifuga) è sufficiente porre $r = r_e$, poiché esso contiene già la quantità piccola $K(K+1)$. In tal modo abbiamo

$$U_K(r) = U_e + B_e K(K+1) + \frac{M\omega_e^2}{2}\xi^2, \qquad (82,7)$$

dove $B_e = \hbar^2/2Mr_e^2 = \hbar^2/2I$ è la cosiddetta *costante di rotazione* ($I = Mr_e^2$ è il momento d'inerzia della molecola).

I primi due termini nella (82,7) sono costanti, il terzo rappresenta un'oscillatore armonico unidimensionale. Quindi per i livelli energetici cercati si può scrivere immediatamente

$$E = U_e + B_e K(K+1) + \hbar\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right). \qquad (82,8)$$

[1]) Si tratta ovunque di livelli che si ottengono da uno stesso termine elettronico dato.

Cosí, nell'approssimazione considerata, i livelli energetici sono costituiti da tre parti indipendenti:

$$E = E^{el} + E^r + E^v. \tag{82,9}$$

Il primo termine ($E^{el} = U_e$) è l'energia elettronica (che include l'energia di interazione coulombiana dei nuclei per $r = r_e$). Il secondo termine

$$E^r = B_e K (K+1) \tag{82,10}$$

è l'energia *rotazionale*, connessa con la rotazione della molecola[1]). Infine, il terzo termine

$$E^v = \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \tag{82,11}$$

è l'energia delle oscillazioni dei nuclei all'interno della molecola. Per definizione v numera, i livelli con un dato K in ordine di energie crescente; questo numero si chiama numero quantico *vibrazionale*.

Per una data forma della curva dell'energia potenziale $U(r)$, la frequenza ω_e è inversamente proporzionale a $\sqrt{M}$. Anche gli intervalli ΔE^v fra i livelli vibrazionali sono quindi proporzionali a $1/\sqrt{M}$. Gli intervalli ΔE^r fra i livelli rotazionali hanno al denominatore il momento d'inerzia I, sono cioè proporzionali a $1/M$. Per quanto riguarda gli intervalli ΔE^{el} fra i livelli elettronici, essi, come anche i livelli stessi, non contengono M. Poiché m/M (m è la massa dell'elettrone) è un parametro piccolo della teoria delle molecole biatomiche, vediamo che

$$\Delta E^{el} \gg \Delta E^v \gg \Delta E^r. \tag{82,12}$$

Queste disuguaglianze riflettono il carattere tutto particolare della distribuzione dei livelli energetici della molecola. Il moto vibrazionale dei nuclei separa i termini elettronici in livelli relativamente vicini l'uno all'altro. Questi livelli subiscono, a loro volta, una

---

[1]) La funzione d'onda che descrive la rotazione di una molecola biatomica (senza spin) coincide sostanzialmente con la funzione d'onda di una trottola simmetrica (§ 103). A differenza della trottola, la rotazione della molecola è descritta da due soli angoli ($\alpha \equiv \varphi$, $\beta \equiv \theta$) che ne determinano la direzione dell'asse. La funzione d'onda rotazionale differisce dalla (103,8) per la mancanza del fattore $e^{ik\gamma}/\sqrt{2\pi}$, nonché per la diversa notazione dei numeri quantici. Poiché secondo la (82,4) il numero Λ coincide con la proiezione del momento angolare orbitale totale **K** sull'asse della molecola (asse ζ nel § 103), occorre fare la seguente sostituzione nelle notazioni J, M, $k \to K$, M, Λ (dove ora $M = K_z$). Si ha cosí

$$\psi_{\text{rot}}(\varphi, \theta) = i^K \sqrt{\frac{2K+1}{4\pi}}\, D^{(K)}_{\Lambda M}(\varphi, \theta, 0).$$

separazione ancora piú fine per effetto del moto rotazionale della molecola [1]).

Nelle approssimazioni successive, la separazione dell'energia in una parte vibrazionale e in una rotazionale indipendenti risulta già impossibile; compaiono termini vibro-rotazionali contenenti contemporaneamente K e v. Calcolando le approssimazioni successive, otterremmo livelli E sotto forma di sviluppo in serie di potenze dei numeri quantici K e v.

Calcoliamo qui l'approssimazione successiva alla (82,8). A questo scopo occorre continuare lo sviluppo di $U(r)$ secondo le potenze di ξ sino ai termini del quarto ordine (vedi il problema dell'oscillatore anarmonico nel § 38). Eseguiamo corrispondentemente lo sviluppo dell'energia centrifuga sino ai termini contenenti ξ^2. Otteniamo allora

$$U_K(r) = U_e + \frac{M\omega_e^2}{2}\xi^2 + \frac{\hbar^2}{2Mr_e^2}K(K+1) - a\xi^3 + b\xi^4 - \\ - \frac{\hbar^2}{Mr_e^3}K(K+1)\xi + \frac{3\hbar^2}{2Mr_e^4}K(K+1)\xi^2. \qquad (82,13)$$

Calcoliamo ora la correzione agli autovalori (82,8), considerando i quattro ultimi termini nella (82,13) come operatori della perturbazione. Per i termini contenenti ξ^2 e ξ^4 è sufficiente allora limitarsi all'approssimazione del primo ordine della teoria delle perturbazioni, mentre per i termini con ξ e ξ^3 occorre calcolare l'approssimazione del secondo ordine, poiché gli elementi di matrice diagonali di ξ e ξ^3 si annullano identicamente. Tutti gli elementi di matrice necessari per il calcolo sono stati calcolati nel § 23 e nel problema 3 del § 38. Il calcolo dà un'espressione che usualmente si scrive nella forma

$$E = E^{el} + \hbar\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - x_e\hbar\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \\ + B_v K(K+1) - D_e K^2(K+1)^2, \qquad (82,14)$$

[1]) A titolo d'esempio diamo i valori di U_e, $\hbar\omega_e$ e B_e (in elettronvolt) per alcune molecole:

	H_2	N_2	O_2
$-U_e$	4,7	7,5	5,2
$\hbar\omega_e$	0,54	0,29	0,20
$10^3 B_e$	7,6	0,25	0,18

dove

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \equiv B_0 - \alpha_e v. \tag{82,15}$$

Le costanti x_e, B_e, α_e, D_e sono legate con le costanti della (82,14) dalle relazioni

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2I}, \quad D_e = \frac{4B_e^3}{\hbar^2 \omega_e^2}, \tag{82,16}$$

$$\alpha_e = \frac{6B_e^2}{\hbar\omega_e} \left(\frac{a\hbar}{M\omega_e^2} \sqrt{\frac{2}{MB_e}} - 1 \right), \quad x_e = \frac{3}{2\hbar\omega_e} \times$$

$$\times \left(\frac{\hbar}{M\omega_e} \right)^2 \left(\frac{5}{2} \frac{a^2}{M\omega_e^2} - b \right).$$

I termini indipendenti da v e K sono stati inclusi in E^{el}.

PROBLEMA

Stimare la precisione dell'approssimazione, che porta alla separazione del moto elettronico e del moto nucleare in una molecola biatomica.

Soluzione. Rappresentiamo l'hamiltoniano totale della molecola nella forma $\hat{H} = \hat{T}_r + \hat{H}_{el}$, dove $\hat{T}_r = \hat{\mathbf{p}}^2/2M$ è l'operatore dell'energia cinetica del moto relativo dei nuclei ($\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\partial/\partial\mathbf{r}$; $\mathbf{r}$ è il raggio vettore che unisce i nuclei; M è la loro massa ridotta). L'hamiltoniano $\hat{H}_{el}$ include in sé gli operatori dell'energia cinetica degli elettroni, l'energia potenziale dell'interazione coulombiana fra gli elettroni e degli elettroni con i nuclei, nonché l'energia dell'interazione coulombiana fra i nuclei. Cerchiamo la soluzione dell'equazione di Schrödinger

$$\hat{H}\psi = (\hat{T}_r + \hat{H}_{el})\,\psi = E\psi \tag{1}$$

nella forma

$$\psi = \sum_m \chi_m(\mathbf{r})\,\varphi_m(q, r), \tag{2}$$

dove le funzioni $\varphi_m(q, r)$ sono le soluzioni ortonormalizzate dell'equazione

$$\hat{H}_{el}\varphi_m(q, r) = U_m(r)\,\varphi_m(q, r) \tag{3}$$

(q esprime l'insieme delle coordinate degli elettroni); $U_m(r)$ sono gli autovalori dell'hamiltoniano $\hat{H}_{el}$ dipendenti da r considerato come parametro. Sostituendo la (2) nell'equazione (1), moltiplicandola a sinistra per $\varphi_n^*(q, r)$ e integrando in dq, otteniamo

$$\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2M} + V''_{nn} + U_n(r) - E \right] \chi_n(\mathbf{r}) = -\sum_m{}' \left(\hat{V}'_{nm} + V''_{nm} \right) \chi_m(\mathbf{r}), \tag{4}$$

dove

$$V'_{nm} = \frac{1}{M}\,\mathbf{p}_{nm}\hat{\mathbf{p}}, \quad V''_{nm} = \frac{1}{2M}\,(\mathbf{p}^2)_{nm},$$

e $\mathbf{p}_{nm} = \int \varphi_n^* \mathbf{p} \varphi_m \, dq$ e $(\mathbf{p}^2)_{nm}$ sono gli elementi di matrice rispetto alle funzioni d'onda elettroniche; l'elemento diagonale $\mathbf{p}_{nm}$ si annulla per ragioni di simmetria.

Le funzioni elettroniche φ_n variano notevolmente solo a distanze dell'ordine delle distanze atomiche; quindi la loro derivazione rispetto ad $\mathbf{r}$ non dà un parametro M/m (m è la massa dell'elettrone) grande. Di conseguenza, la quantità V''_{nn} è piccola rispetto a $U_n(r)$ all'ordine uno in m/M e può essere omessa. Se i termini del secondo membro della (4) sono considerati come piccola perturbazione, le funzioni $\chi_n(\mathbf{R})$ nell'approssimazione d'ordine zero, sono date dalle soluzioni dell'equazione

$$\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2M}+U_n(r)\right]\chi_{nv}=E_{nv}\chi_{nv}, \tag{5}$$

che descrive il moto dei nuclei nel campo $U_n(r)$ (v sono i numeri quantici di questo moto). La condizione di applicabilità della teoria delle perturbazioni richiede che

$$|\langle nv'|\hat{V}'_{nm}+V''_{nm}|mv\rangle| \ll |E_{nv'}-E_{mv}|.$$

Il secondo membro di questa disuguaglianza contiene le differenze delle energie relative ai diversi termini elettronici; queste grandezze sono dell'ordine zero secondo il parametro piccolo m/M. Il primo membro contiene gli elementi di matrice rispetto alle funzioni d'onda nucleari. Il termine con V''_{nm} contiene m/M ed è evidentemente piccolo. Nell'elemento di matrice di $\hat{V}_{nm}$ l'operatore $\hat{\mathbf{p}}$, agendo sulla funzione χ_{mv}, la moltiplica per una grandezza dell'ordine della quantità di moto dei nuclei. Se i nuclei fanno delle piccole oscillazioni, la loro quantità di moto è $\sim \sqrt{M\hbar\omega_e}$; poiché la frequenza ω_e è al tempo stesso inversamente proporzionale a $\sqrt{M}$, l'elemento di matrice $\langle nv'|V'_{nm}|mv\rangle$ è dell'ordine di $(m/M)^{3/4}$.

§ 83. *Termini di multipletto. Caso a)*

Passiamo ora alla questione della classificazione dei termini molecolari con spin S diverso da zero. Nell'approssimazione d'ordine zero, trascurando totalmente gli effetti relativistici, l'energia della molecola, come per qualsiasi sistema di particelle, non dipende dalla direzione dello spin (lo spin è « libero »), ciò che conduce a una degenerazione di ordine $(2S+1)$ dei livelli. Se si tiene invece anche conto degli effetti relativistici, i livelli degeneri si separano, e come risultato l'energia risulta dipendere dalla grandezza della proiezione dello spin sull'asse della molecola. Parleremo delle interazioni relativistiche nella molecola come di interazione *spin-asse*. Un ruolo molto importante in essa è sostenuto (come negli atomi) dall'interazione degli spin con il moto orbitale degli elettroni[1]).

Il carattere e la classificazione dei livelli molecolari dipendono sostanzialmente dal ruolo relativo che hanno l'interazione dello spin con il moto orbitale da una parte e la rotazione della molecola dall'altra. Il ruolo di quest'ultima è caratterizzato dalle distanze fra livelli rotazionali contigui. Ne segue che si devono considerare

[1]) Oltre alle interazioni spin-orbita e spin-spin, esiste ancora un'interazione dello spin e del moto orbitale degli elettroni con la rotazione della molecola. Tuttavia, questa parte dell'interazione è molto piccola e il suo esame può presentare interesse solo per i termini con spin $S=1/2$ (vedi § 81).

due casi limite. In uno di essi l'energia dell'interazione spin-asse è grande rispetto alle differenze dei livelli rotazionali, nell'altro è piccola. Il primo caso si è soliti chiamarlo *caso* (o tipo di accoppiamento) *a*, e il secondo *caso b* (*F. Hund*, 1933).

Il caso *a* e il piú frequente. Fanno eccezione i termini Σ i quali seguono essenzialmente il caso *b*, poiché l'effetto di interazione spin-asse è per essi piccolo (vedi piú avanti)[1]. Per gli altri termini il caso *b* si presenta talvolta nelle molecole piú leggere, poiché l'interazione spin-asse è qui relativamente debole mentre le distanze fra i livelli rotazionali sono grandi (il momento di inerzia è piccolo).

È ovvio che sono possibili anche casi intermedi fra *a* e *b*. È anche da tener presente che uno stesso stato elettronico può passare con continuità dal caso *a* al caso *b* cambiando il numero quantico rotazionale. Questo è dovuto al fatto che le distanze fra i livelli rotazionali contigui crescono col numero quantico rotazionale e, di conseguenza, per grandi valori di quest'ultimo possono risultare grandi rispetto all'energia dell'accoppiamento spin-asse (caso *b*), anche se per i livelli rotazionali bassi si verifica il caso *a*.

Nel caso *a* la classificazione dei livelli differisce poco, in linea di principio, dalla classificazione dei termini con spin nullo. Consideriamo dapprima i termini elettronici con i nuclei fissi, trascurando cioè completamente la rotazione; accanto alla proiezione Λ del momento angolare orbitale degli elettroni, bisogna ora considerare la proiezione dello spin totale sull'asse della molecola; indichiamo con Σ questa proiezione[2]) che prende i valori S, $S-1$, . . ., $-S$. Conveniamo di considerare Σ positiva quando la direzione della proiezione di spin coincide con la direzione del momento angolare orbitale rispetto all'asse (ricordiamo che Λ esprime il valore assoluto di quest'ultimo). Le grandezze Λ e Σ costituiscono il momento angolare totale degli elettroni rispetto all'asse della molecola:

$$\Omega = \Lambda + \Sigma; \tag{83,1}$$

esso prende i valori $\Lambda + S$, $\Lambda + S - 1$, . . ., $\Lambda - S$. In tal modo, un termine elettronico con momento orbitale Λ si separa in $2S + 1$ termini che differiscono per i valori di Ω (come per i termini atomici, questa separazione si chiama struttura fine o separazione in multipletti dei livelli elettronici). Si usa indicare il valore di Ω con un indice posto in basso vicino al simbolo del termine; per esempio, per $\Lambda = 1$, $S = 1/2$ si hanno i termini $^2\Pi_{1/2}$, $^2\Pi_{3/2}$.

Se si tiene conto del moto dei nuclei, per ciascuno di questi termini si ha una struttura vibrazionale e rotazionale. I diversi livelli rotazionali sono caratterizzati dai valori del numero quan-

[1]) Il termine elettronico fondamentale della molecola O_2 (termine $^3\Sigma$) rappresenta un caso particolare. Per esso si ha un tipo di accoppiamento intermedio fra *a* e *b* (vedi problema 3, § 84).

[2]) Da non confondere con il simbolo dei termini con $\Lambda = 0$!

tico J del momento angolare totale della molecola, che include in sé il momento orbitale e di spin degli elettroni e il momento angolare della rotazione dei nuclei[1]). Questo numero prende valori interi a partire da $|\Omega|$:

$$J \geqslant |\Omega| \tag{83,2}$$

(evidente generalizzazione della regola (82,6).)

Ricaviamo le formule quantitative che determinano i livelli molecolari nel caso a. Consideriamo anzitutto la struttura fine di un termine elettronico. Nello studio della struttura fine dei termini atomici nel § 72 abbiamo usato la formula (72,4) secondo la quale il valore medio dell'interazione spin-orbita è proporzionale alla proiezione dello spin totale dell'atomo sul vettore del momento angolare orbitale. In modo assolutamente analogo, l'interazione spin-asse in una molecola biatomica (mediata rispetto allo stato elettronico per una data distanza r fra i nuclei) è proporzionale alla proiezione Σ dello spin totale della molecola sul suo asse, cosicché possiamo scrivere il termine elettronico separato nella forma

$$U(r) + A(r)\,\Sigma,$$

dove $U(r)$ è l'energia del termine iniziale (non separato) e $A(r)$ una funzione di r che dipende dal termine iniziale (in particolare, dal valore di Λ), ma non da Σ. Poiché si è soliti usare il numero Ω, anziché Σ, è piú opportuno allora scrivere $A\Omega$ in luogo di $A\Sigma$; queste espressioni differiscono della quantità $A\Lambda$ che si può includere in $U(r)$. Per il termine elettronico abbiamo quindi l'espressione

$$U(r) + A(r)\,\Omega. \tag{83,3}$$

Notiamo che i componenti del termine separato risultano equidistanti fra loro la distanza fra i componenti contigui (con i valori di Ω differenti di un'unità) è uguale ad $A(r)$ e non dipende da Ω.

Da considerazioni generali è facile vedere che la grandezza A per i termini Σ è nulla. A tale scopo eseguiamo l'operazione di cambiamento del segno del tempo. L'energia deve allora restare invariata mentre lo stato della molecola cambia poiché il verso lungo l'asse del momento angolare orbitale e del momento di spin si muta nell'opposto. Nell'energia $A(r)\,\Sigma$ cambia il segno di Σ, e affinché essa resti invariata occorre che anche $A(r)$ cambi il segno. Se $\Lambda = 0$, non si possono trarre conclusioni circa il valore della grandezza $A(r)$, perché quest'ultima dipende dal momento orbitale, che, a sua volta, cambia il segno. Se invece $\Lambda = 0$, si può affermare in ogni caso che $A(r)$ non varia e, di conseguenza, deve

[1]) Il simbolo **K** è riservato, come d'uso, al momento totale della molecola senza tener conto del suo spin. Nel caso a il numero quantico K non esiste, cosicché il momento **K** non si conserva neppure approssimativamente.

identicamente annullarsi. Cosí, per i termini Σ l'interazione spin-orbita in prima approssimazione non conduce a una separazione; la separazione (proporzionale a Σ^2), relativamente piccola, comparirebbe se si tenesse conto di questa interazione nell'approssimazione del secondo ordine o dell'interazione spin-spin nell'approssimazione del primo ordine. A ciò è dovuto il fatto già ricordato che per i termini Σ si ha di solito il caso *b*.

Dopo aver determinato la separazione in multipletti, si può prendere in considerazione la rotazione della molecola come perturbazione, analogamente a come è stato fatto all'inizio del paragrafo precedente. Il momento della rotazione dei nuclei si ottiene dal momento angolare totale sottraendo il momento orbitale e di spin degli elettroni. Quindi l'operatore dell'energia centrifuga si scrive ora nella forma

$$B(r)\,(\hat{\mathbf{J}}-\hat{\mathbf{L}}-\hat{\mathbf{S}})^2.$$

Mediando questa grandezza rispetto allo stato elettronico e sommando con la (83,3), otteniamo l'energia potenziale effettiva cercata $U_J(r)$:

$$U_J(r)=U(r)+A(r)\,\Omega+B(r)\,\overline{(\mathbf{J}-\mathbf{L}-\mathbf{S})^2}=$$
$$=U(r)+A(r)\,\Omega+B(r)\,[\mathbf{J}^2-2\mathbf{J}\,(\overline{\mathbf{L}+\mathbf{S}})+\overline{\mathbf{L}^2}+2\overline{\mathbf{LS}}+\overline{\mathbf{S}^2}].$$

L'autovalore di $\mathbf{J}^2$ è $J\,(J+1)$. Inoltre, per le stesse considerazioni che nel § 82, si ha

$$\overline{\mathbf{L}}=\mathbf{n}\Lambda,\quad \overline{\mathbf{S}}=\mathbf{n}\Sigma, \tag{83,4}$$

poiché $(\hat{\mathbf{J}}-\hat{\mathbf{L}}-\hat{\mathbf{S}})\mathbf{n}=0$, si ottiene per gli autovalori

$$\mathbf{Jn}=(\mathbf{L}+\mathbf{S})\,\mathbf{n}=\Lambda+\Sigma=\Omega. \tag{83,5}$$

Sostituendo questi valori, otteniamo

$$U_J(r)=U(r)+A(r)\,\Omega+B(r)\,[J\,(J+1)-2\Omega^2+\overline{\mathbf{L}^2}+2\overline{\mathbf{LS}}+\overline{\mathbf{S}^2}].$$

La media rispetto allo stato elettronico si esegue con le funzioni d'onda dell'approssimazione di ordine zero[1]). Ma in questa approssimazione il modulo dello spin si conserva; quindi $\mathbf{S}^2=S\,(S+1)$. Per quanto riguarda la funzione d'onda, essa rappresenta il prodotto di una funzione di spin per una orbitale; quindi le medie dei momenti $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$ vanno eseguite indipendentemente l'una dall'altra, e si ottiene

$$\overline{\mathbf{LS}}=\Lambda\mathbf{n}\overline{\mathbf{S}}=\Lambda\Sigma.$$

Infine, il valore medio del quadrato del momento angolare orbitale $\mathbf{L}^2$ non dipende dallo spin e rappresenta una certa funzione di r, carat-

[1]) Approssimazione d'ordine zero sia per quanto riguarda l'effetto di rotazione della molecola sia per quanto riguarda l'interazione spin-asse.

teristica di un dato termine elettronico (non separato). Tutti i termini, che rappresentano funzioni di r e non dipendono da J e Σ, si possono includere in $U(r)$, mentre il termine proporzionale a Σ (o, che è lo stesso, a Ω) si può includere nell'espressione $A(r)\,\Omega$. Per l'energia potenziale efficace otteniamo cosí la formula

$$U_J(r) = U(r) + A(r)\,\Omega + B(r)\,[J(J+1) - 2\Omega^2]. \qquad (83,6)$$

I livelli energetici della molecola si possono ricavare da qui con lo stesso procedimento usato nel § 82 dalla formula (82,5). Sviluppando $U(r)$ e $A(r)$ in serie secondo le potenze di ξ e conservando nello sviluppo di $U(r)$ i termini del secondo ordine, e nello sviluppo del secondo e del terzo termine soltanto i termini d'ordine zero, otteniamo i livelli energetici nella forma

$$E = U_e + A_e\Omega + \hbar\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) + B_e\,[J(J+1) - 2\Omega^2], \qquad (83,7)$$

dove $A_e = A(r_e)$, B_e sono costanti che caratterizzano il dato termine elettronico (non separato). Continuando lo sviluppo, otterremmo ancora una serie di termini di potenze superiori dei numeri quantici; non ci fermiamo qui a scriverli.

§ 84. *Termini di multipletto. Caso b)*

Passiamo ora al caso *b*. Qui l'effetto della rotazione della molecola prevale sulla separazione in multipletti. Dobbiamo quindi considerare in primo luogo l'effetto della rotazione trascurando l'interazione spin-asse, e successivamente tener conto di quest'ultima come di una perturbazione.

In una molecola con spin « libero » si conserva non solo il momento angolare totale **J**, ma anche la somma **K** del momento angolare orbitale degli elettroni e del momento angolare della rotazione dei nuclei, che è legata a **J** dalla relazione

$$\mathbf{J} = \mathbf{K} + \mathbf{S}. \qquad (84,1)$$

Il numero quantico **K** differenzia i vari stati di rotazione della molecola con spin libero, che si ottengono da un dato termine elettronico. L'energia potenziale efficace $U_K(r)$ in uno stato con un dato valore di K è determinata, evidentemente, secondo la stessa formula (82,5) che per i termini con spin $S = 0$:

$$U_K(r) = U(r) + B(r)\,K(K+1), \qquad (84,2)$$

dove K prende i valori Λ, $\Lambda + 1$, . . .

L'inserimento dell'interazione spin-asse conduce alla separazione di ciascun termine in $2S + 1$ termini (o in $2K + 1$ termini se $K < S$) che si differenziano per i valori del momento angolare

totale J[1]). Secondo la regola generale di addizione dei momenti, il numero J prende (per un dato K) i valori da $K + S$ a $|K - S|$:

$$|K-S| \leqslant J \leqslant K+S. \tag{84,3}$$

Per calcolare l'energia di separazione (nell'approssimazione del primo ordine della teoria delle perturbazioni), occorre determinare il valore medio dell'operatore dell'energia di interazione spin-asse rispetto allo stato dell'approssimazione d'ordine zero (rispetto a questa interazione). Nel caso considerato questo significa mediare sia rispetto allo stato elettronico che rispetto alla rotazione della molecola (per un dato r). A seguito della prima media otteniamo un operatore della forma $A(r)\mathbf{n}\hat{\mathbf{S}}$ proporzionale alla proiezione dell'operatore dello spin sull'asse della molecola. Mediamo poi questo operatore rispetto alla rotazione della molecola, considerando arbitraria la direzione del vettore spin; allora $\overline{\mathbf{n}\hat{\mathbf{S}}} = \bar{\mathbf{n}}\hat{\mathbf{S}}$. Il valore medio $\mathbf{n}$ è un vettore che per ragioni di simmetria deve avere la stessa direzione del « vettore » $\hat{\mathbf{K}}$, l'unico vettore che caratterizza la rotazione della molecola. Quindi possiamo scrivere

$$\bar{\mathbf{n}} = \text{costante}\,\hat{\mathbf{K}}.$$

Il coefficiente di proporzionalità si determina facilmente moltiplicando entrambi i membri dell'uguaglianza per $\hat{\mathbf{K}}$ e osservando che gli autovalori $\mathbf{nK} = \Lambda$ (vedi la (82,4)), $\mathbf{K}^2 = K(K+1)$. Cosí abbiamo

$$\overline{\mathbf{n}\hat{\mathbf{S}}} = \frac{\Lambda}{K(K+1)}\hat{\mathbf{K}}\hat{\mathbf{S}}.$$

Infine, secondo la formula generale (31,3), l'autovalore del prodotto $\mathbf{KS}$ è uguale a

$$\mathbf{KS} = \frac{1}{2}[J(J+1) - K(K+1) - S(S+1)]. \tag{84,4}$$

Arriviamo finalmente all'espressione seguente per il valore medio dell'energia di interazione spin-asse cercato:

$$A(r)\frac{\Lambda}{2K(K+1)}[J(J+1) - S(S+1) - K(K+1)] =$$
$$= A(r)\frac{\Lambda}{2K(K+1)}(J-S)(J+S+1) - \frac{1}{2}A(r)\Lambda.$$

Questa espressione va aggiunta all'energia (84,2). Allora il termine $1/2\ A(r)\ \Lambda$, poiché non dipende da K e J, può essere incluso in

---

[1]) Nel caso b la proiezione $\mathbf{nS}$ dello spin sull'asse della molecola non ha un valore determinato, cosicché non esiste il numero quantico Σ (e Ω).

$U(r)$, cosicché per l'energia potenziale efficace otteniamo finalmente l'espressione

$$U_K(r) = U(r) + B(r)K(K+1) + A(r)\Lambda \frac{(J-S)(J+S+1)}{2K(K+1)}. \qquad (84,5)$$

Lo sviluppo secondo le potenze di $\xi = r - r_e$ conduce nel modo solito all'espressione per i livelli energetici della molecola nel caso b:

$$E = U_e + \hbar\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) + B_e K(K+1) + A_e\Lambda \frac{(J-S)(J+S+1)}{2K(K+1)}. \qquad (84,6)$$

Come è stato già detto nel paragrafo precedente, nei termini Σ l'interazione spin-orbita non conduce in prima approssimazione a una separazione in multipletti e per la determinazione della struttura fine bisogna tener conto dell'interazione spin-spin il cui operatore è quadratico rispetto agli spin degli elettroni. Non ci interessa ora l'operatore stesso, bensí il risultato che si ottiene prendendo il suo valore medio rispetto allo stato elettronico della molecola, come è stato fatto per l'operatore dell'interazione spin-orbita. È evidente che per ragioni di simmetria l'operatore cercato deve essere proporzionale al quadrato della proiezione dello spin totale della molecola sull'asse, cioè può essere scritto nella forma

$$\alpha(r)(\hat{\mathbf{S}}\mathbf{n})^2, \qquad (84,7)$$

dove $\alpha(r)$ è una certa funzione di r, caratteristica per il dato termine elettronico (la simmetria ammette anche un termine proporzionale a $\hat{\mathbf{S}}^2$; tuttavia, esso non presenta alcun interesse poiché il valore assoluto dello spin è semplicemente una costante). Non ci soffermeremo qui sulla deduzione della formula generale, che è voluminosa, della separazione dovuta all'operatore (84,7); nel problema 1 di questo paragrafo è data la deduzione della formula per i termini Σ di tripletto.

Un caso particolare è dato dai termini Σ di doppietto. Secondo il teorema di Kramers (§ 60), per un sistema di particelle con spin totale $S = 1/2$ la degenerazione di ordine due resta sicuramente anche se si tiene conto di tutte le interazioni relativistiche interne del sistema. Quindi i termini $^2\Sigma$ restano non separati anche se si tiene conto (in qualsiasi approssimazione) sia delle interazioni spin-orbita che delle interazioni spin-spin.

La separazione si otterrebbe qui soltanto se si tenesse conto dell'interazione relativistica dello spin con la rotazione della molecola; questo effetto è molto piccolo. L'operatore mediato di questa interazione deve, evidentemente, avere la forma $\gamma\,\hat{\mathbf{K}}\hat{\mathbf{S}}$, e i suoi autovalori sono dati dalla formula (84,4) nella quale bisogna porre $S = 1/2$,

$J = K \pm 1/2$. Per i termini $^2\Sigma$ si ottiene infine la formula

$$E = U_e + \hbar\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) + B_e K(K+1) \pm \frac{\gamma}{2}\left(K + \frac{1}{2}\right) \qquad (84,8)$$

(abbiamo incluso in U_e la costante $-\gamma/4$).

PROBLEMI

1. Determinare la separazione in multipletti del termine $^3\Sigma$ nel caso *b* (*H. Kramers*, 1929).

Soluzione. La separazione cercata è determinata dall'operatore (84,7) che va mediato rispetto alla rotazione della molecola. Scriviamolo nella forma $\alpha_e n_i n_k \cdot \hat{S}_i \cdot \hat{S}_k$, dove si è posto $\alpha_e = \alpha(r_0)$. Poiché S è un vettore conservativo, si deve mediare soltanto il prodotto $n_i n_k$. Secondo una formula analoga a quella ottenuta nel problema del § 29, abbiamo

$$\overline{n_i n_k} = -\frac{\hat{K}_i\hat{K}_k + \hat{K}_k\hat{K}_i}{(2K-1)(2K+3)} + \ldots;$$

sono omessi qui i termini (proporzionali a δ_{ik}) che apporterebbero all'energia un contributo, che non dipende da J e, di conseguenza, non conduce alla separazione a cui ci interessiamo. In tal modo, la separazione è determinata dall'operatore

$$-\frac{\alpha_e}{(2K-1)(2K+3)}\hat{S}_i\hat{S}_k(\hat{K}_i\hat{K}_k + \hat{K}_k\hat{K}_i).$$

Poiché $\hat{\mathbf{S}}$ commuta con $\hat{\mathbf{K}}$, si ha

$$\hat{S}_i\hat{S}_k\hat{K}_i\hat{K}_k = \hat{S}_i\hat{K}_i\hat{S}_k\hat{K}_k - (\mathbf{SK})^2,$$

dove l'autovalore di SK è dato dalla formula (84,4). Inoltre, abbiamo

$$\hat{S}_i\hat{S}_k\hat{K}_k\hat{K}_i = \hat{S}_i\hat{S}_k\hat{K}_i\hat{K}_k + i\hat{S}_i\hat{S}_k e_{kil}\hat{K}_l =$$
$$= (\mathbf{SK})^2 - \frac{1}{2}(\hat{S}_i\hat{S}_k - \hat{S}_k\hat{S}_i)\, i e_{ikl}\hat{K}_l = (\mathbf{SK})^2 + \frac{1}{2} e_{ikl}e_{ikm}\,\hat{S}_m\hat{K}_l = (\mathbf{SK})^2 + \mathbf{SK}.$$

Ai tre componenti E_K del tripletto $^3\Sigma$ ($S = 1$) corrispondono $J = K$, $K \pm 1$. Per gli intervalli tra questi componenti otteniamo i valori

$$E_{K+1} - E_K = -\alpha_e\frac{K+1}{2K+3}, \quad E_{K-1} - E_K = -\alpha_e\frac{K}{2K-1}.$$

2. Determinare l'energia del termine di doppietto (con $\Lambda \neq 0$) per i casi intermedi fra *a* e *b* (*E. Hill, J. van Vleck*, 1928).

Soluzione. Poiché l'energia rotazionale e l'energia di interazione spin-asse sono considerate dello stesso ordine di grandezza, occorre considerarle contemporaneamente nella teoria delle perturbazioni, cosicché l'operatore di perturbazione ha la forma[1])

$$\hat{V} = B_e\hat{\mathbf{K}}^2 + A_e\mathbf{n}\hat{\mathbf{S}}.$$

---

1) La media rispetto alle oscillazioni va eseguita prima della media rispetto alla rotazione. Abbiamo sostituito quindi (limitandoci ai primi termini dello sviluppo in ξ) le funzioni $B(r)$ e $A(r)$ con i valori B_e, A_e e i livelli energetici imperturbati: $E^{(0)} = U_e + \hbar\omega_e(v + 1/2)$.

Come funzioni d'onda d'ordine zero è opportuno usare le funzioni d'onda di stati in cui hanno un valore determinato i momenti K e J (cioè le funzioni del caso b). Poiché per il doppietto si ha $S = 1/2$, per un dato J il numero quantico K può avere i valori $K = J \pm 1/2$. Per stabilire l'equazione secolare, occorre calcolare gli elementi di matrice $\langle nSKJ \mid V \mid nSK'J \rangle$ (n rappresenta l'insieme dei numeri quantici che determinano il termine elettronico), dove K, K' prendono i valori indicati. La matrice dell'operatore $\hat{\mathbf{K}}^2$ è diagonale (gli elementi diagonali sono $K(K+1)$). Per quanto riguarda gli elementi di matrice di $(\mathbf{nS})$, essi vanno calcolati con la formula (109,5) (in cui S, K, J sostituiscono j_1, j_2, J); gli elementi di matrice ridotti di $\mathbf{n}$ sono dati dalle formule (87,4). Dopo tutti questi calcoli si ottiene l'equazione secolare

$$\begin{vmatrix} B_e(J+1/2)(J+3/2)-A_e\dfrac{\Lambda}{2J+1}-E^{(1)} & \dfrac{A_e}{2J+1}\sqrt{(J+1/2)^2-\Lambda^2} \\ \dfrac{A_e}{2J+1}\sqrt{(J+1/2)^2-\Lambda^2} & B_e(J+1/2)(J-1/2)+A_e\dfrac{\Lambda}{2J+1}-E^{(1)} \end{vmatrix}=0.$$

Risolvendo questa equazione e sommando $E^{(1)}$ all'energia imperturbata, otteniamo

$$E=U_e+\hbar\omega_e(v+1/2)+B_eJ(J+1)\pm\sqrt{B_e^2(J+1/2)^2-A_eB_e\Lambda+A_e^2/4}$$

(in U_e è inclusa la costante $B_e/4$). Al caso a corrisponde $A_e \gg B_eJ$, e al caso b la disuguaglianza in senso contrario.

3. Determinare gli intervalli fra i componenti del tripletto $^3\Sigma$ nel caso intermedio fra a e b.

Soluzione. Come nel problema 2, l'energia rotazionale e l'energia di interazione spin-spin vanno considerate contemporaneamente nella teoria delle perturbazioni. L'operatore della perturbazione ha la forma

$$V=B_e\mathbf{K}^2+\alpha_e(\mathbf{nS})^2.$$

Come funzioni d'onda d'ordine zero usiamo le funzioni del caso b. Gli elementi di matrice $\langle K \mid \mathbf{nS} \mid K' \rangle$ (omettiamo tutti gli indici rispetto ai quali la matrice è diagonale) saranno calcolati di nuovo con le formule (109,5) e (87,4), ponendo questa volta $\Lambda = 0$, $S = 1$. Gli elementi diversi da zero hanno la forma

$$\langle J \mid \mathbf{nS} \mid J-1\rangle=\sqrt{\frac{J+1}{2J+1}},\quad \langle J \mid \mathbf{nS} \mid J+1\rangle=\sqrt{\frac{J}{2J+1}}.$$

Per un dato J il numero K può avere i valori $K = J, J \pm 1$. Per gli elementi di matrice $\langle K \mid V \mid K' \rangle$ troviamo

$$\langle J \mid V \mid J\rangle=B_eJ(J+1)+\alpha_e,\quad \langle J-1 \mid V \mid J-1\rangle=B_e(J-1)J+\alpha_e\frac{J+1}{2J+1},$$

$$\langle J+1 \mid V \mid J+1\rangle=B_e(J+1)(J+2)+\alpha_e\frac{J}{2J+1},$$

$$\langle J-1 \mid V \mid J+1\rangle=\langle J+1 \mid V \mid J-1\rangle=\alpha_e\sqrt{\frac{J(J+1)}{2J+1}}.$$

Vediamo che non ci sono transizioni fra gli stati con $K = J$ e gli stati con $K = J \pm 1$. Quindi uno dei livelli è semplicemente $E_1 = \langle J \mid V \mid J \rangle$. Gli altri due ($E_2$, E_3) si ottengono in seguito alla soluzione dell'equazione secolare quadratica costituita dagli elementi di matrice per le transizioni fra gli stati $J \pm 1$. Poiché ci interessa solo la disposizione relativa dei componenti del tripletto,

sottraiamo la costante α_e da tutte e tre le energie $E_{1,2,3}$. Come risultato otteniamo

$$E_1 = B_e J (J+1),$$

$$E_{2,3} = B_e (J^2+J+1) - \frac{\alpha_e}{2} \pm \sqrt{B_e^2 (2J+1)^2 - \alpha_e B_e + \frac{\alpha_e^2}{4}}.$$

Nel caso b (α è piccola), considerando i tre livelli con uno stesso K e diversi J ($J = K$, $K \pm 1$), otteniamo ancora le formule ottenute nel problema 1.

§ 85. *Termini di multipletto. Casi c) e d)*

Oltre ai casi a e b e casi intermedi, esistono anche altri tipi di accoppiamento. Questi tipi di accoppiamento si originano nel modo seguente. La comparsa del numero quantico Λ è dovuta, in ultima analisi, all'interazione elettrostatica dei due atomi nella molecola, che conduce alla simmetria assiale del problema della determinazione dei termini elettronici (in relazione a questa interazione nella molecola si parla di accoppiamento del momento angolare orbitale con l'asse). Una misura dell'intensità di questa interazione è data dalla distanza fra i termini con valori diversi di Λ. Nell'esposizione precedente, questa interazione è stata implicitamente supposta cosí forte che queste distanze risultassero grandi rispetto sia agli intervalli nella separazione in multipletti che nella struttura rotazionale dei termini. Esistono, però, anche dei casi opposti in cui l'interazione del momento angolare orbitale con l'asse è comparabile o persino piccola rispetto agli altri effetti; è ovvio che in tali casi non si può parlare, in nessuna approssimazione, di conservazione della proiezione del momento angolare orbitale sull'asse, cosicché il numero Λ perde significato.

Se l'accoppiamento del momento angolare orbitale con l'asse è piccolo rispetto all'accoppiamento spin-orbita, allora si parla di *caso c*. Esso si presenta nelle molecole contenenti un atomo degli elementi delle terre rare. Questi atomi sono caratterizzati dalla presenza di elettroni f con momenti angolari non compensati; la loro interazione con l'asse della molecola è indebolita dal fatto che gli elettroni f sono disposti piuttosto all'interno dell'atomo. I tipi di accoppiamento intermedi fra a e c si incontrano nelle molecole costituite da atomi pesanti.

Se l'accoppiamento del momento angolare orbitale con l'asse è piccolo rispetto agli intervalli della struttura rotazionale, si parla di *caso d*. Questo caso si presenta per livelli rotazionali alti (con J grande) di certi termini elettronici delle molecole piú leggere (H_2, He_2). Questi termini sono caratterizzati dalla presenza nella molecola di un elettrone fortemente eccitato la cui interazione con gli altri elettroni (che costituiscono il cosiddetto « nocciolo » della molecola) è cosí debole che il suo momento angolare orbitale non

è quantizzato lungo l'asse della molecola (mentre il nocciolo possiede un determinato momento angolare Λ_{nocc} rispetto all'asse).

Aumentando la distanza r fra i nuclei l'interazione degli atomi si indebolisce e diventa infine debole rispetto all'interazione spin-orbita negli atomi. Considerando i termini elettronici per r sufficientemente grandi, avremo perciò il caso c. Questa circostanza è da tener presente nella spiegazione della corrispondenza fra i termini elettronici della molecola e gli stati degli atomi che si ottengono per $r \to \infty$. Nel § 80 abbiamo considerato questa corrispondenza trascurando l'interazione spin-orbita. Se si tiene conto della struttura fine dei termini, sorge l'ulteriore questione della corrispondenza fra i valori J_1 e J_2 dei momenti angolari totali degli atomi isolati e i valori del numero quantico Ω della molecola. Diamo qui i risultati senza ripetere i ragionamenti del tutto analoghi a quelli fatti nel § 80.

Se la molecola è costituita da atomi diversi, i valori possibili di $|\Omega|$[1]), che si ottengono nel combinare gli atomi con momenti angolari J_1 e J_2 ($J_1 \geqslant J_2$), sono dati dalla stessa tabella (80,1) nella quale occorre sostituire L_1, L_2 con J_1, J_2 e Λ con $|\Omega|$. L'unica differenza è che per $J_1 + J_2$ semintero il minimo di $|\Omega|$ non sarà zero, come risulta dalla tabella, ma 1/2. Per $J_1 + J_2$ intero ci sono $2J_2 + 1$ termini con $\Omega = 0$ per i quali (cosí come per i termini Σ se non si tiene conto della struttura fine) si pone la questione del loro segno. Se J_1 e J_2 sono entrambi seminteri, il numero $(2J_2 + 1)$ è pari e si ha lo stesso numero uguale di termini pari e dispari che indichiamo convenzionalmente con 0^+ e 0^-. Se invece J_1 e J_2 sono entrambi interi, si avrà allora $J_2 + 1$ termini 0^+ e J_2 termini 0^- (se $(-1)^{J_1+J_2}P_1P_2 = 1$), o viceversa (se $(-1)^{J_1+J_2}P_1P_2 = -1$).

Se la molecola è costituita da atomi identici che si trovano in stati diversi, gli stati molecolari risultanti saranno gli stessi che nel caso di atomi diversi, con la sola differenza che il numero totale dei termini è raddoppiato, ogni termine comparendo una volta come termine pari e un'altra volta come termine dispari.

Infine, se la molecola è costituita da atomi identici che si trovano in stati identici (con momenti angolari $J_1 = J_2 \equiv J$), il numero totale di stati resta lo stesso che nel caso di atomi diversi, e la loro distribuzione rispetto alla parità è tale che

per J	intero	Ω pari:	$N_g = N_u + 1$,
» J	»	Ω dispari:	$N_g = N_u$,
» J	semintero	Ω pari:	$N_u = N_g$,
» J	»	Ω dispari:	$N_u = N_g + 1$.

[1]) Nel comporre i due momenti angolari totali degli atomi J_1 e J_2 nel momento angolare risultante Ω, il segno di Ω è, evidentemente, inessenziale.

Tutti i termini 0^+ sono pari e tutti i termini 0^- dispari.

A misura che la distanza fra i nuclei diminuisce, l'accoppiamento di tipo *c* si trasforma di solito nell'accoppiamento di tipo *a*[1]). Allora può presentarsi la seguente situazione interessante.

Come è stato già detto, il termine con $\Lambda = 0$ si riferisce al caso *b*; dal punto di vista della classificazione del caso *a*, questo significa che ai livelli del multipletto con valori diversi di Ω (e con identici $\Lambda = 0$) corrisponde la stessa energia. Ma tali livelli possono comparire nell'avvicinamento degli atomi che si trovano in stati differenti della struttura fine.

In tal modo, può risultare che uno stesso termine molecolare corrisponda a coppie diverse di stati atomici della struttura fine. Una situazione analoga può verificarsi per quei termini con $\Omega = 0$ che, nell'avvicinamento dei nuclei, si trasformano in un termine molecolare con $\Lambda \neq 0$ (e, rispettivamente, $\Sigma = -\Lambda$); tali livelli risultano doppiamente degeneri, poiché ai termini 0^+ e 0^- (che possono originarsi da coppie diverse di stati atomici) nel caso *a* corrisponde la stessa energia[2]).

§ 86. *Simmetria dei termini molecolari*

Abbiamo già considerato nel § 78 alcune proprietà di simmetria dei termini della molecola biatomica. Queste proprietà caratterizzavano il comportamento delle funzioni d'onda nelle trasformazioni che non interessano le coordinate dei nuclei. Cosí, la simmetria della molecola rispetto alla riflessione in un piano passante per il suo asse porta alla distinzione tra i termini Σ^+ e Σ^-; la simmetria rispetto al cambiamento del segno delle coordinate di tutti gli elettroni (per una molecola costituita da atomi identici)[3]) porta alla classificazione dei termini in termini pari e dispari.

Queste proprietà di simmetria caratterizzano i termini elettronici e sono le stesse in tutti i livelli rotazionali relativi a uno stesso termine elettronico.

Inoltre, gli stati della molecola (come in generale di ogni sistema di particelle; vedi § 30) sono caratterizzati dal loro comportamento rispetto all'inversione nell'origine, ossia al cambiamento contemporaneo del segno delle coordinate di tutti gli elettroni e i nuclei.

Tutti i termini della molecola si dividono in *positivi*—con funzioni d'onda che non cambiano allorché le coordinate degli elettroni e dei

---

[1]) La corrispondenza fra la classificazione dei termini di tipo *a* e di tipo *c* non può essere stabilita in forma generale. Essa richiede un esame concreto delle curve dell'energia potenziale, tenendo conto della regola che i livelli di uguale simmetria non si intersecano (§ 79).

[2]) Trascuriamo qui il cosiddetto sdoppiamento Λ (vedi § 88).

[3]) L'origine delle coordinate è supposta sull'asse della molecola, nel punto di mezzo del segmento che unisce i due nuclei.

nuclei cambiano segno, e in *negativi* — con funzioni d'onda che cambiano segno nell'inversione[1]).

Per $\Lambda \neq 0$, ogni termine è doppiamente degenere corrispondentemente alle due direzioni possibili del momento angolare rispetto all'asse della molecola. In seguito all'operazione di inversione il momento angolare di per sé non cambia segno, ma nello stesso tempo l'asse della molecola inverte la direzione (gli atomi si scambiano di posto!) e, di conseguenza, anche il momento Λ assume verso opposto rispetto all'asse della molecola. Quindi le due funzioni d'onda relative ad un dato livello energetico si trasformano l'una nell'altra, e si può sempre comporre con esse una combinazione lineare invariante rispetto all'inversione e un'altra combinazione che in questa trasformazione cambia segno. In tal modo, otterremo per ogni termine due stati di cui uno sarà positivo e l'altro negativo. Ma ogni termine con $\Lambda \neq 0$ di fatto si separa (vedi § 88), cosicché questi due stati corrispondono a valori diversi dell'energia.

I termini Σ richiedono un esame speciale per la determinazione del loro segno. Prima di tutto è chiaro che lo spin non ha nessuna relazione con il segno del termine; l'operazione di inversione interessa soltanto le coordinate delle particelle, lasciando invariata la parte di spin della funzione d'onda. Quindi tutti i componenti della struttura di multipletto di ogni dato termine hanno lo stesso segno. In altre parole, il segno del termine dipenderà solo da K, e non da J[2]).

La funzione d'onda della molecola rappresenta il prodotto delle funzioni d'onda elettronica e di quella nucleare. È stato mostrato nel § 82 che nello stato Σ il moto dei nuclei è equivalente al moto di una particella con momento angolare orbitale K nel campo a simmetria centrale $U(r)$. Si può quindi affermare che nel cambiamento del segno delle coordinate la funzione d'onda nucleare viene moltiplicata per $(-1)^K$ (vedi la (30,7)).

La funzione d'onda elettronica caratterizza il termine elettronico, e per chiarire il suo comportamento nell'inversione, occorre considerarla in un sistema di coordinate, solidale ai nuclei e rotante insieme con essi. Sia xyz un sistema di coordinate immobile nello spazio, e $\xi\eta\zeta$ un sistema di coordinate rotante in cui la molecola, in blocco è immobile. Orientiamo gli assi ξ, η, ζ in modo tale che l'asse ζ coincida con l'asse della molecola dirigendolo per esempio, dal nucleo 1 al nucleo 2, e supponiamo che la disposizione delle direzioni posi-

---

[1]) Ci atteniamo qui alla terminologia in uso. Essa è infelice, perché, ne caso dell'atomo, si parla del comportamento dei termini rispetto all'inversione come delle loro parità, e non del loro segno.

Per i termini Σ non si deve confondere il segno, di cui qui si tratta, coni segni + e — messi come indici in alto!

[2]) Ricordiamo che per i termini Σ si verifica di solito il caso b, e occorre servirsi perciò dei numeri quantici K e J.

tive degli assi ξ, η, ζ sia la stessa che nel sistema xyz (cioè se il sistema xyz è destrorso, anche il sistema $\xi\ \eta\ \zeta$ è destrorso). In seguito all'operazione di inversione, il sistema xyz inverte la direzione degli assi e da destrorso diventa sinistrorso. Allora anche il sistema $\xi\eta\zeta$ deve diventare sinistrorso. Ma l'asse ζ solidale con i nuclei conserva la sua direzione; quindi bisogna invertire la direzione di uno degli assi ξ o η. Cosí l'operazione di inversione nel sistema di coordinate immobile è equivalente nel sistema mobile alla riflessione in un piano passante per l'asse della molecola. Ma in tale riflessione la funzione d'onda elettronica del termine Σ^+ non si cambia e quella del termine Σ^- cambia segno.

In tal modo, il segno dei componenti rotazionali del termine Σ^+ è determinato dal fattore $(-1)^K$; tutti i livelli con K pari sono positivi, quelli con K dispari negativi. Per il termine Σ^-, il segno dei livelli rotazionali è determinato dal fattore $(-1)^{K+1}$ e tutti i livelli con K pari sono negativi, con K dispari positivi.

Se la molecola è costituita da atomi identici[1]), il suo hamiltoniano è invariante anche rispetto allo scambio delle coordinate dei due nuclei. Un termine si dice simmetrico rispetto ai nuclei se la sua funzione d'onda non cambia nello scambio dei nuclei, e antisimmetrico se la funzione d'onda cambia il segno. La simmetria rispetto ai nuclei è strettamente legata alla parità e al segno del termine. Lo scambio delle coordinate dei nuclei è equivalente al cambiamento del segno delle coordinate di tutte le particelle (degli elettroni e dei nuclei) e al successivo cambiamento del segno delle coordinate dei soli elettroni. Ne segue che se il termine è pari (dispari) e nello stesso tempo positivo (negativo), esso è simmetrico rispetto ai nuclei. Se invece il termine è pari (dispari) e nello stesso tempo negativo (positivo), esso è antisimmetrico rispetto ai nuclei.

Alla fine del § 62 è stato provato un teorema generale secondo il quale la funzione d'onda delle coordinate di un sistema di due particelle identiche è simmetrica se lo spin totale del sistema è pari, e antisimmetrica se lo spin totale è dispari. Applicando questo risultato ai due nuclei di una molecola con atomi identici, troviamo che la simmetria del termine è legata alla parità dello spin totale I ottenuto sommando gli spin i dei due nuclei. Il termine è simmetrico per I pari e antisimmetrico per I dispari[2]). In particolare, se i nuclei non hanno spin ($i = 0$), anche I è nullo; quindi la molecola non avrà affatto termini antisimmetrici. Si vede che lo spin nucleare esercita un'influenza indiretta essenziale sui termini molecolari, mentre la

---

[1]) È necessario che i due atomi appartengano non solo a uno stesso elemento, ma anche a uno stesso isotopo

[2]) Tenendo presente il legame fra la parità, il segno e la simmetria dei termini, concludiamo che per spin totale pari I dei nuclei i livelli positivi sono pari e i livelli negativi dispari; per dispari, viceversa.

sua influenza diretta (struttura iperfine dei termini) è del tutto trascurabile.

Se si tiene conto dello spin dei nuclei, ciò conduce a una degenerazione addizionale dei livelli. Sempre nel § 62 è stato calcolato il numero di stati con valori pari e dispari di I ottenuti sommando due spin i. Cosí, per i semintero il numero di stati con I pari è uguale a $i\,(2i+1)$ e con I dispari a $(i+1)\,(2i+1)$. Da quanto detto sopra deduciamo che il rapporto delle molteplicità di degenerazione[1]) g_s, g_a del termine simmetrico e del termine antisimmetrico per i semintero è

$$\frac{g_s}{g_a}=\frac{i}{i+1}\,. \tag{86,1}$$

Per i intero troviamo in modo analogo che questo rapporto è

$$\frac{g_s}{g_a}=\frac{i+1}{i}\,. \tag{86,2}$$

Abbiamo visto che il segno dei componenti rotazionali del termine Σ^+ è determinato dal numero $(-1)^K$. Ecco perché, ad esempio, i componenti rotazionali del termine Σ_g^+ per K pari sono positivi e quindi simmetrici, e per K dispari negativi e, di conseguenza, antisimmetrici. Tenendo presente i risultati ottenuti sopra, concludiamo che i pesi statistici nucleari dei componenti rotazionali del livello Σ_g^+ con valori successivi di K variano alternativamente nel rapporto (86,1) o (86,2). Una situazione analoga si ha per i livelli Σ_u^+, nonché per Σ_g^-, Σ_u^-. In particolare, per $i=0$ sono nulli i pesi statistici dei livelli con K pari dei termini Σ_u^+, Σ_g^- e dei livelli con K dispari dei termini Σ_g^+, Σ_u^-. In altre parole, negli stati elettronici Σ_u^+, Σ_g^- non esistono stati rotazionali con K pari, e negli stati Σ_g^+, Σ_u^- non esistono stati rotazionali con K dispari.

Poiché l'interazione degli spin nucleari con gli elettroni è estremamente debole, la probabilità che I vari è molto piccola anche nell'urto fra molecole. Quindi le molecole che si distinguono per la parità di I e che hanno corrispondentemente soltanto i termini simmetrici o soltanto i termini antisimmetrici si comportano praticamente come versioni diverse della stessa sostanza. Tali sono, per esempio, i cosiddetti *orto-* e *paraidrogeno*; nella molecola del primo gli spin $i=1/2$ dei due nuclei sono paralleli ($I=1$), e nel secondo antiparalleli ($I=0$).

---

[1]) A questo proposito, si parla spesso della molteplicità di degenerazione di un livello come del suo *peso statistico*. Le formule (86,1) e (86,2) determinano i rapporti dei pesi statistici nucleari dei livelli simmetrici e dei livelli antisimmetrici.

§ 87. *Elementi di matrice di una molecola biatomica*

In questo paragrafo riportiamo alcune formule generali per gli elementi di matrice delle grandezze fisiche della molecola biatomica. Consideriamo dapprima gli elementi di matrice relativi a transizioni fra stati con spin nullo.

Sia **A** una grandezza fisica vettoriale che caratterizza la molecola per i nuclei immobili (per esempio, il suo momento di dipolo elettrico o magnetico). Consideriamo dapprima questa grandezza in un sistema di coordinate $\xi\eta\zeta$ rotante insieme con la molecola, dove l'asse ζ coincide con l'asse della molecola. Il momento angolare della molecola rispetto a questo sistema (cioè il momento elettronico **L**) non si conserva completamente, ma si conserva la sua componente ζ. Quindi restano valide le regole di selezione rispetto al numero quantico $L_\zeta = \Lambda$ (coincidenti con le regole di selezione rispetto al numero M nel § 29). Cosí, gli elementi di matrice non nulli del vettore saranno

$$\langle n'\Lambda \,|\, A_\zeta \,|\, n\Lambda\rangle,\ \langle n'\Lambda \,|\, A_\xi + iA_\eta \,|\, n,\ \Lambda-1\rangle,$$
$$\langle n',\ \Lambda-1 \,|\, A_\xi - iA_\eta \,|\, n\Lambda\rangle \tag{87,1}$$

(n numera i termini elettronici per un dato Λ).

Se i due termini sono termini Σ, occorre tener conto anche della regola di selezione connessa con la simmetria rispetto alla riflessione in un piano passante per l'asse della molecola. In tale riflessione la componente ζ di un vettore ordinario (polare) non cambia, mentre il vettore assiale cambia il segno. Ne concludiamo che il vettore polare A_ζ ha elementi di matrice non nulli solo per le transizioni $\Sigma^+ \to \Sigma^+$ e $\Sigma^- \to \Sigma^-$ e il vettore assiale per le transizioni $\Sigma^+ \to \Sigma^-$. Non parliamo delle componenti A_ξ, A_η, perché per esse le transizioni senza cambiamento di Λ sono assolutamente impossibili.

Se la molecola è costituita da atomi identici, esiste ancora una regola di selezione rispetto alla parità. Le componenti del vettore polare cambiano il segno nell'inversione. Quindi i suoi elementi di matrice sono diversi da zero soltanto per le transizioni fra stati con diversa parità (viceversa per il vettore assiale). In particolare, si annullano identicamente tutti gli elementi di matrice diagonali delle componenti del vettore polare.

La questione del legame degli elementi di matrice (87,1) con gli elementi di matrice dello stesso vettore in un sistema di coordinate xyz immobile viene risolta con le formule generali che saranno ottenute piú avanti (nel § 110) per un qualsiasi sistema fisico a simmetria assiale.

Dopo la separazione della dipendenza dal numero quantico M_K, che è comune ad ogni vettore (z è la proiezione del momento angolare totale **K** della molecola), restano gli elementi di matrice ridotti $\langle n'K'\Lambda' \,\|\, A \,\|\, nK\Lambda\rangle$. Il loro legame con gli elementi di matrice (87,1) è determinato dalla formula (110,7) per $k = k' = 1$

(corrispondente a un vettore) e dove occorre cambiare la notazione dei numeri quantici (ricordiamo che, in forza della (82,4), il numero Λ coincide con la componente ζ del momento totale $\mathbf{K}$). Tenendo presente il legame (107,1) fra le componenti di un tensore sferico di rango uno e le componenti cartesiane di un vettore e prendendo i valori dei simboli $3j$ dalla tabella 9 (pag. 513), otteniamo le formule seguenti per gli elementi di matrice diagonali in Λ:

$$\begin{aligned} \langle n'K\Lambda \| A \| nK\Lambda\rangle &= \Lambda \sqrt{\frac{2K+1}{K(K+1)}}\, \langle n'\Lambda \mid A_\zeta \mid n\Lambda\rangle, \\ \langle n', K-1, \Lambda \| A \| nK\Lambda\rangle &= i\sqrt{\frac{K^2-\Lambda^2}{K}}\, \langle n'\Lambda \mid A_\zeta \mid n\Lambda\rangle \end{aligned} \tag{87,2}$$

e per gli elementi non diagonali in Λ:

$$\begin{aligned} &\langle n'K\Lambda \| A \| nK, \Lambda-1\rangle = \\ &\quad = \left[\frac{(2K+1)(K+\Lambda)(K-\Lambda+1)}{4K(K+1)}\right]^{1/2} \langle n'\Lambda \mid A_\xi + iA_\eta \mid n, \Lambda-1\rangle, \\ &\langle n'K\Lambda \| A \| n, K-1, \Lambda-1\rangle = \\ &\quad = i\left[\frac{(K+\Lambda)(K+\Lambda-1)}{4K}\right]^{1/2} \langle n'\Lambda \mid A_\xi + iA_\eta \mid n, \Lambda-1\rangle, \\ &\qquad \langle n', K-1, \Lambda \| A \| nK, \Lambda-1\rangle = \\ &\quad = i\left[\frac{(K-\Lambda)(K-\Lambda+1)}{4K}\right]^{1/2} \langle n'\Lambda \mid A_\xi + iA_\eta \mid n, \Lambda-1\rangle. \end{aligned} \tag{87,3}$$

Gli altri elementi non nulli si ottengono da quegli scritti, tenendo conto delle relazioni di hermiticità per gli elementi di matrice ridotti:

$$\langle nK\Lambda \| A \| n'K'\Lambda'\rangle = \langle n'K'\Lambda' \| A \| nK\Lambda\rangle^*,$$

e per gli elementi di matrice nel sistema $\xi\eta\zeta$:

$$\begin{aligned} \langle n\Lambda \mid A_\xi - iA_\eta \mid n'\Lambda'\rangle &= \langle n'\Lambda' \mid A_\xi + iA_\eta \mid n\Lambda\rangle^*, \\ \langle n\Lambda \mid A_\zeta \mid n'\Lambda'\rangle &= \langle n'\Lambda' \mid A_\zeta \mid n\Lambda\rangle^*. \end{aligned}$$

Scriviamo a parte le formule per gli elementi di matrice del vettore $\mathbf{A} = \mathbf{n}$ che è un vettore unitario lungo l'asse della molecola. In questo caso abbiamo semplicemente $A_\xi = A_\eta = 0$, $A_\zeta = 1$, cosicché nel sistema $\xi\eta\zeta$ sono differenti da zero solo gli elementi diagonali $\langle n\Lambda \mid A_\zeta \mid n\Lambda\rangle = 1$. Gli elementi di matrice ridotti sono diagonali rispetto a tutti gli indici, tranne K; scrivendo solo questo indice, abbiamo

$$\langle K \| n \| K\rangle = \Lambda\sqrt{\frac{2K+1}{K(K+1)}}, \quad \langle K-1 \| n \| K\rangle = i\sqrt{\frac{K^2-\Lambda^2}{K}} \tag{87,4}$$

(*H. Hönl, F. London*, 1925). Per $\Lambda = 0$ queste formule danno

$$\langle K \| n \| K \rangle = 0, \ \langle K-1 \| n \| K \rangle = i\sqrt{K},$$

ciò che corrisponde appunto, come era da aspettarsi, agli elementi di matrice di un vettore unitario per il moto in un campo a simmetria centrale (vedi (29,14)).

Indichiamo ora in che modo devono essere modificate le formule ottenute per le transizioni fra stati con spin diverso da zero. È importante qui il fatto se questi stati si riferiscono al caso *a* o al caso *b*.

Se entrambi gli stati si riferiscono al caso *a*, le formule cambiano di fatto solo nelle notazioni. I numeri quantici K e M_K non esistono, e sono sostituiti dal momento totale J e dalla sua proiezione M_J sull'asse z. Inoltre si aggiungono i numeri S e $\Omega = \Lambda + \Sigma$, cosicché gli elementi di matrice ridotti si scrivono come segue

$$\langle n'J'S'\Omega'\Lambda' \| A \| nJS\Omega\Lambda \rangle.$$

Sia $\mathbf{A}$ un certo vettore orbitale (vale a dire non dipendente dallo spin). Il suo operatore commuta con l'operatore dello spin $\hat{\mathbf{S}}$, cosicché la sua matrice è diagonale rispetto ai numeri quantici S e $S_\zeta = \Sigma$; ma se si usa invece di Σ il numero quantico Ω, questo varia insieme con Λ (cioè $\Omega' - \Omega = \Lambda' - \Lambda$). Le formule (87,2) — (87,4) cambiano soltanto nel senso che bisogna aggiungere gli indici Ω, Ω' agli elementi di matrice e occorre sostituire K, $\Lambda \to J$, Ω. Per esempio, in luogo della prima delle formule (87,2) occorre scrivere

$$\langle n'J\Omega\Lambda \| A \| nJ\Omega\Lambda \rangle = \Omega \sqrt{\frac{2J+1}{J(J+1)}} \langle n'\Omega\Lambda \,|\, A_\zeta \,|\, n\Omega\Lambda \rangle$$

(è omesso l'indice diagonale S).

Sia ora $\mathbf{A} = \mathbf{S}$. Poiché l'operatore dello spin commuta con il momento orbitale, nonché con l'hamiltoniano, la sua matrice è diagonale rispetto ad n, Λ. Tuttavia, essa non è diagonale rispetto ad S e Σ (o ad Ω). Gli elementi di matrice delle componenti A_ξ, A_η, A_ζ per le transizioni $S, \Sigma \to S', \Sigma'$ sono dati dalle formule (27,13) in cui bisogna scrivere S e Σ in luogo di L e M. Dopo di ciò il passaggio al sistema di coordinate xyz va eseguito con le formule (87,2), (87,3) facendo la sostituzione K, $\Lambda \to J$, Ω. Per esempio, otteniamo cosí

$$\langle J\Omega \| S \| J, \Omega-1 \rangle = \left[\frac{(2J+1)(J+\Omega)(J-\Omega+1)}{4J(J+1)}\right]^{1/2} \times$$

$$\times \langle \Omega \,|\, S_\xi + iS_\eta \,|\, \Omega-1 \rangle = \left[\frac{(2J+1)(J+\Omega)(J-\Omega+1)(S+\Sigma)(S-\Sigma+1)}{4J(J+1)}\right]^{1/2}$$

(sono omessi gli indici diagonali n, S, Λ).

Supponiamo ora che i due stati si riferiscono al caso *b* e che $\mathbf{A}$ sia un vettore orbitale. Il calcolo degli elementi di matrice va eseguito in due tappe. Consideriamo dapprima la molecola rotante senza tener

conto dell'addizione di **S** e **K**; gli elementi di matrice sono diagonali rispetto al numero S e sono determinati dalle stesse formule (87,2) e (87,3). Nella seconda tappa, il momento K sommato con S costituisce il momento totale J, e il passaggio ai nuovi elementi di matrice viene eseguito secondo le formule generali (109,3) (in queste formule K, S, J fungono da j_1, j_2, J). Cosí, per gli elementi diagonali rispetto a J, K, Λ otteniamo dapprima

$$\langle n'JK\Lambda \| A \| nJK\Lambda\rangle =$$
$$= (-1)^{K+J+S+1}(2J+1)\begin{Bmatrix} K & J & S \\ J & K & 1 \end{Bmatrix}\langle n'K\Lambda \| A \| nK\Lambda\rangle$$

e poi, prendendo il valore del simbolo $6j$ dalla tabella 10 (pag. 525) e l'elemento di matrice ridotto dalla (87,2), abbiamo finalmente

$$\langle n'JK\Lambda \| A \| nJK\Lambda\rangle =$$
$$= \Lambda\left[\frac{2J+1}{J(J+1)}\right]^{1/2}\frac{J(J+1)+K(K+1)-S(S+1)}{2K(K+1)}\langle n'\Lambda \mid A_\zeta \mid n\Lambda\rangle.$$

Analogamente si esegue il calcolo degli elementi di matrice per le transizioni fra stati di cui uno si riferisce al caso a, l'altro al caso b; non ci fermiamo qui su questo calcolo.

PROBLEMI

1. Determinare la separazione Stark dei termini per una molecola biatomica con momento dipolare costante; il termine si riferisce al caso a.

Soluzione. L'energia di un dipolo **d** in un campo elettrico $\mathscr{E}$ è uguale a $-\mathbf{d}\mathscr{E}$. Per ragione di simmetria, è evidente che il momento dipolare della molecola biatomica è diretto lungo il suo asse: $\mathbf{d} = d\mathbf{n}$ (d è una costante). Prendendo la direzione del campo per asse z, otteniamo l'operatore della perturbazione nella forma $-dn_z\mathscr{E}$.

Determinando gli elementi di matrice diagonali di n_z secondo le formule ottenute nel testo, troviamo che nel caso a la separazione dei livelli è data dalla formula[1])

$$\Delta E = -\mathscr{E}\, dM_J \frac{\Omega}{J(J+1)}.$$

2. Lo stesso problema per il termine che si riferisce al caso b (con $\Lambda \neq 0$).

Soluzione. Con lo stesso metodo troviamo

$$\Delta E = -\mathscr{E}\, dM_J\Lambda \frac{J(J+1)-S(S+1)+K(K+1)}{2K(K+1)J(J+1)}.$$

[1]) Può sembrare che si abbia qui una contraddizione con l'affermazione generale (§ 76) sull'assenza di effetto Stark lineare. In realtà, tale contraddizione, ovviamente, non esiste, poiché la presenza dell'effetto lineare è dovuta nel dato caso alla doppia degenerazione dei livelli con $\Omega = 0$; la formula ottenuta è applicabile perciò nel caso in cui l'energia della separazione Stark sia grande rispetto all'energia del cosiddetto sdoppiamento Λ (§ 88).

3. Lo stesso problema per il termine $^1\Sigma$.

Soluzione. Per $\Lambda = 0$ l'effetto lineare è assente, e occorre ricorrere all'approssimazione del secondo ordine della teoria delle perturbazioni. Nella somma della formula generale (38,10) è sufficiente lasciare solo i termini corrispondenti alle transizioni fra i componenti rotazionali del termine elettronico dato (negli altri termini le differenze di energia ai denominatori sono grandi). Troviamo quindi

$$\Delta E = d^2\mathscr{E}^2 \left\{ \frac{|\langle KM_K \mid n_z \mid K-1,\, M_K\rangle|^2}{E_K - E_{K-1}} + \frac{|\langle KM_K \mid n_z \mid K+1,\, M_K\rangle|^2}{E_K - E_{K+1}} \right\},$$

dove $E_K = BK\,(K+1)$. Un calcolo assai semplice dà infine

$$\Delta E = \frac{d^2\mathscr{E}^2}{B} \frac{[K\,(K+1) - 3M_K^2]}{2K\,(K+1)\,(2K-1)\,(2K+3)}.$$

§ 88. *Sdoppiamento* Λ

La doppia degenerazione dei termini con $\Lambda \neq 0$ (§ 78) è in realtà approssimata. Essa ha luogo finché si trascura l'influenza della rotazione della molecola sullo stato elettronico (cosí come delle approssimazioni superiori nell'interazione spin-orbita), come sièfatto in tutta la teoria precedentemente svolta. Se si tiene conto dell'interazione fra stato elettronico e rotazione, si perviene alla separazione del termine con $\Lambda \neq 0$ in due livelli vicini. Questo fenomeno si chiama sdoppiamento Λ (*E. Hill*, *J. van Vleck*, *R. Kronig*, 1928).

Iniziamo di nuovo l'esame quantitativo di questo effetto dai termini di singoletto ($S = 0$). Il calcolo dell'energia dei livelli rotazionali è stato fatto nell'approssimazione del primo ordine perturbativo (nel § 82), determinando gli elementi di matrice diagonali (valori medi) dell'operatore

$$B\,(r)\,(\hat{\mathbf{K}} - \hat{\mathbf{L}})^2.$$

Per calcolare le approssimazioni successive, occorre considerare gli elementi non diagonali rispetto a Λ di questo operatore. Gli operatori $\hat{\mathbf{K}}^2$ e $\hat{\mathbf{L}}^2$ sono diagonali rispetto a Λ, cosicché va considerato solo l'operatore $2B\hat{\mathbf{K}}\hat{\mathbf{L}}$.

È opportuno eseguire il calcolo degli elementi di matrice di $\hat{\mathbf{K}}\hat{\mathbf{L}}$ mediante la formula (29,12) nella quale bisogna porre $\mathbf{A} = \mathbf{K}$, $\mathbf{B} = \mathbf{L}$; K, M_K sostituiscono L, M e invece di n bisogna scrivere n, Λ, dove n indica l'insieme dei numeri quantici (escluso Λ) che determinano il termine elettronico. Poiché la matrice del vettore conservativo $\mathbf{K}$ è diagonale rispetto ad n, Λ, e la matrice del vettore $\mathbf{L}$ contiene elementi non diagonali soltanto per transizioni nelle quali Λ varia di un'unità (vedi quanto è stato detto nel § 87 su un vettore

arbitrario A), usando le formule (87,3) troviamo

$$\langle n'\Lambda K M_K \,|\, \mathbf{KL} \,|\, n, \Lambda-1, K M_K\rangle =$$
$$= \frac{1}{2}\langle n'\Lambda \,|\, L_\xi + iL_\eta \,|\, n, \Lambda-1\rangle \sqrt{(K+\Lambda)(K+1-\Lambda)}. \qquad (88,1)$$

Gli elementi di matrice corrispondenti a una variazione maggiore di Λ sono nulli.

L'azione perturbativa degli elementi di matrice con $\Lambda \to \Lambda - 1$ può manifestarsi nella comparsa di una differenza di energie fra gli stati con $\pm\Lambda$ solo nell'approssimazione d'ordine 2Λ della teoria delle perturbazioni. Ne segue che l'effetto sarà proporzionale a $B^{2\Lambda}$, vale a dire a $(m/M)^{2\Lambda}$ (M è la massa dei nuclei, m la massa dell'elettrone). Per $\Lambda > 1$ questa grandezza è cosí piccola che non presenta alcun interesse. L'effetto di sdoppiamento Λ esiste quindi solo per i termini Π ($\Lambda = 1$) che ora considereremo.

Per $\Lambda = 1$ bisogna ricorrere all'approssimazione del secondo ordine. Le correzioni agli autovalori dell'energia possono essere determinate con la formula generale (38,10). Questa formula contiene, ai denominatori dei termini della somma, differenze delle energie della forma $E_{n,\Lambda,K} - E_{n',\Lambda-1,K}$. In queste differenze i termini contenenti K si elidono, poiché, per una data distanza r fra i nuclei, l'energia rotazionale $B(r)\,K(K+1)$ è uguale per tutti i termini. Quindi la dipendenza della separazione cercata ΔE da K è determinata completamente dai quadrati degli elementi di matrice che compaiono nei numeratori. Tra questi ci saranno i quadrati degli elementi per le transizioni con variazione di Λ da 1 a 0 e da 0 a -1; gli uni e gli altri danno, secondo la (88,1), una stessa dipendenza da K, e noi troviamo che la separazione del termine $^1\Pi$ ha la forma

$$\Delta E = \text{costante} \cdot K(K+1), \qquad (88,2)$$

con costante $\sim B^2/\varepsilon$ (in ordine di grandezza), ε è l'ordine di grandezza delle differenze fra i termini elettronici contigui.

Passiamo ora ai termini con spin diverso da zero (termini $^2\Pi$ e $^3\Pi$; valori superiori di S praticamente non si incontrano). Se il termine appartiene al caso b, la separazione in multipletti non influisce affatto sullo sdoppiamento Λ dei livelli rotazionali che è determinato sempre dalla formula (88,2).

Nel caso a, al contrario, l'influenza dello spin è essenziale. Ogni termine elettronico è caratterizzato qui, oltre che dal numero Λ, anche dal numero Ω. Sostituendo semplicemente Λ con $-\Lambda$ allora $\Omega = \Lambda + \Sigma$ cambia cosicché si ottiene un termine completamente diverso. Mutuamente degeneri sono i livelli con Λ, Ω e con $-\Lambda$, $-\Omega$. La rimozione di questa degenerazione può avvenire qui non solo per l'effetto considerato sopra dell'interazione del momento angolare orbitale con la rotazione della molecola ma anche per effetto dell'in-

terazione spin-orbita. Si tratta del fatto che la conservazione della proiezione Ω del momento angolare totale sull'asse della molecola è (con i nuclei immobili) una legge di conservazione esatta, e quindi non può essere violata dall'interazione spin-orbita; quest'ultima può però, cambiare (cioè ha elementi di matrice per le transizioni corrispondenti) contemporaneamente Λ e Σ in modo tale che Ω resti immutato. Questo effetto può condurre, indipendentemente o in combinazione con l'interazione orbita-rotazione (che cambia Λ ma non Σ), allo sdoppiamento Λ.

Consideriamo prima i termini $^2\Pi$. Per il termine $^2\Pi_{1/2}$ ($\Lambda = 1$, $\Sigma = -1/2$, $\Omega = 1/2$) si ottiene la separazione tenendo conto contemporaneamente dell'interazione spin-orbita e orbita-rotazione (ognuna nell'approssimazione del primo ordine). Infatti, la prima dà la transizione $\Lambda = 1$, $\Sigma = -1/2 \to \Lambda = 0$, $\Sigma = 1/2$ dopo di che la seconda fa passare lo stato $\Lambda = 0$, $\Sigma = 1/2$ allo stato con $\Lambda = -1$, $\Sigma = 1/2$ che si differenzia dallo stato iniziale per il segno di Λ e Ω. Gli elementi di matrice dell'interazione spin-orbita non dipendono dal numero quantico rotazionale J, mentre per l'interazione orbita-rotazione la loro dipendenza è data dalla formula (88,1) nella quale si deve sostituire (sotto il segno di radice) K e Λ con J e Ω. Cosí, per lo sdoppiamento Λ del termine $^2\Pi_{1/2}$ otteniamo l'espressione

$$\Delta E_{1/2} = \text{costante} \cdot (J + 1/2), \tag{88,3}$$

dove la costante $\sim AB/\varepsilon$. Per il termine $^2\Pi_{3/2}$ invece, la separazione si può ottenere solo nelle approssimazioni superiori, cosicché si ha praticamente $\Delta E_{3/2} = 0$.

Consideriamo infine i termini $^3\Pi$. La separazione del termine $^3\Pi_0$ ($\Lambda = 1$, $\Sigma = -1$) si ottiene soltanto tenendo conto dell'interazione spin-orbita nell'approssimazione del secondo ordine (per effetto delle transizioni $\Lambda = 1$, $\Sigma = -1 \to \Lambda = 0$, $\Sigma = 0 \to \Lambda = -1$, $\Sigma = 1$). Ne segue che in questo caso lo sdoppiamento Λ non dipende assolutamente da J:

$$\Delta E_0 = \text{costante}, \tag{88,4}$$

dove la costante $\sim A^2/\varepsilon$. Per il termine $^3\Pi_1$ si ha $\Sigma = 0$ e, di conseguenza, lo spin non influisce sulla separazione, si ottiene perciò di nuovo una formula del tipo (88,2) con K sostituito da J:

$$\Delta E_1 = \text{costante} \cdot J(J + 1). \tag{88,5}$$

Per il termine $^3\Pi_2$ è necessaria invece un'approssimazione superiore, cosicché si può ritenere $\Delta E_2 = 0$.

Uno dei livelli del doppietto che si ottiene in seguito allo sdoppiamento Λ è sempre positivo e l'altro negativo; di questo si è già parlato nel § 86. Lo studio delle funzioni d'onda della molecola consente di stabilire le leggi dell'alternarsi dei livelli positivi e ne-

gativi. Diamo qui solo i risultati di questo studio[1]). Si trova che se per un certo valore di J il livello positivo è inferiore al livello negativo, nel doppietto con $J+1$ l'ordine sarà inverso: il livello positivo è superiore al livello negativo, ecc.; l'ordine cambia alternativamente a mano a mano che il momento totale prende i valori successivi (si tratta dei termini del caso a; nel caso b si verifica lo stesso per i valori successivi del momento angolare K).

PROBLEMA

Determinare la separazione Λ per il termine $^1\Delta$.

Soluzione. L'effetto compare qui nell'approssimazione perturbativa del quarto ordine. La sua dipendenza da K è determinata dai prodotti di quattro elementi di matrice (88,1) relativi a transizioni con la variazione di Λ seguente: $2 \to 1$, $1 \to 0$, $0 \to -1$, $-1 \to -2$. Questo dà

$$\Delta E = \text{costante}\,(K-1)\,K\,(K+1)\,(K+2)$$

dove la costante $\sim B^4/\varepsilon^3$.

§ 89. *Interazione degli atomi a grandi distanze*

Consideriamo due atomi che si trovano a distanze molto grandi (rispetto alle loro dimensioni) l'uno dall'altro, e determiniamo l'energia della loro interazione. In altre parole, si tratta di determinare il tipo dei termini elettronici per grandi distanze fra i nuclei.

Per risolvere questo problema, applichiamo la teoria delle perturbazioni considerando i due atomi come un sistema imperturbato e l'energia potenziale della loro interazione elettrica come operatore della perturbazione. Come è noto (vedi vol. II, *Teoria dei campi*, §§ 41, 42), l'interazione elettrica di due sistemi di cariche, che si trovano a distanza r grande l'uno dall'altro, si può sviluppare in serie delle potenze di $1/r$, dove i successivi termini di questo sviluppo corrispondono all'interazione delle cariche totali, dei momenti di dipolo, di quadrupolo, ecc. dei due sistemi. Le cariche totali degli atomi neutri sono nulle. Lo sviluppo inizia in questo caso dall'interazione dipolo-dipolo ($\sim 1/r^3$); seguono quindi i termini dipolo-quadrupolo ($\sim 1/r^4$), quadrupolo-quadrupolo (e dipolo-ottupolo) ($\sim 1/r^5$), e via di seguito.

Supponiamo prima che i due atomi si trovino nello stato S. Si vede facilmente che allora, nell'approssimazione del primo ordine della teoria delle perturbazioni, l'effetto dell'interazione degli atomi non esiste. Infatti, nell'approssimazione del primo ordine l'energia di interazione viene determinata come elemento di matrice diagonale dell'operatore della perturbazione, calcolato rispetto alle funzioni d'onda imperturbate del sistema (che sono espresse,

[1]) Vedi l'articolo di *Wigner* e *Witmer* citato alla pag. 365.

a loro volta, mediante prodotti delle funzioni d'onda dei due atomi)[1]). Ma negli stati S gli elementi di matrice diagonali, cioè i valori medi dei momenti di dipolo, di quadrupolo, ecc. degli atomi, sono nulli, questo segue direttamente dalla simmetria sferica della distribuzione di densità di carica negli atomi. Quindi ogni termine dello sviluppo dell'operatore di perturbazione secondo le potenze di $1/r$ nell'approssimazione del primo ordine della teoria delle perturbazioni dà zero[2]).

Nell'approssimazione del secondo ordine è sufficiente limitarsi all'interazione di dipolo nell'operatore della perturbazione, poiché questo è il termine che decresce piú lentamente al crescere di r, cioè al termine

$$V = \frac{-\mathbf{d}_1\mathbf{d}_2 + 3(\mathbf{d}_1\mathbf{n})(\mathbf{d}_2\mathbf{n})}{r^3} \tag{89,1}$$

($\mathbf{n}$ è il vettore unità nella direzione della congiungente i due atomi). Poiché gli elementi di matrice non diagonali del momento di dipolo sono, in generale, diversi da zero, nell'approssimazione del secondo ordine della teoria delle perturbazioni si ottiene un risultato diverso da zero che, essendo quadratico in V, è proporzionale a $1/r^6$. La correzione del secondo ordine all'autovalore piú piccolo è sempre negativa (§ 38). Otterremo quindi per l'energia di interazione degli atomi negli stati normali un'espressione della forma

$$U(r) = -\frac{\text{costante}}{r^6}, \tag{89,2}$$

dove la costante è positiva[3]) (*F. London*, 1928).

Dunque, due atomi negli stati fondamentali S a grandi distanze l'uno dall'altro si attraggono con una forza $(-dU/dr)$ inversamente proporzionale alla settima potenza della distanza. Le forze di attrazione fra atomi a grandi distanze si chiamano di solito *forze di Van der Waals*. Queste forze danno origine a una buca anche nelle curve dell'energia potenziale dei termini elettronici degli atomi che non formano molecole stabili. Ma queste buche sono pochissimo profonde (le loro profondità sono dell'ordine di qualche decimo o persino di

---

[1]) Vengono trascurati gli effetti di scambio, decrescenti esponenzialmente con la distanza (vedi problema 1 del § 62 e problema del § 81).

[2]) È ovvio che questo non significa che il valore medio dell'energia di interazione degli atomi sia esattamente uguale a zero. Esso decresce esponenzialmente con la distanza, vale a dire piú rapidamente di qualsiasi potenza finita di $1/r$, d'onde l'annullamento di ogni termine dello sviluppo. Lo sviluppo stesso dell'operatore di interazione in momenti di multipolo è legato all'ipotesi che le cariche dei due atomi si trovino a grande distanza r l'una dall'altra. La distribuzione della densità elettronica nella meccanica quantistica ha, anche a grandi distanze, valori finiti (benché esponenzialmente piccoli).

[3]) A titolo di esempio diamo i valori di questa costante (in unità atomiche) dei due atomi: dell'idrogeno 6,5, dell'elio 1,5, dell'argo 68, del cripto 130.

qualche centesimo di elettronvolt) e si trovano a distanze di parecchie volte maggiori delle distanze interatomiche nelle molecole stabili.

Se solo uno degli atomi si trova in uno stato S, per l'energia della loro interazione si ottiene lo stesso risultato (89,2), poiché per annullare l'approssimazione del primo ordine è sufficiente che sia nullo il momento di dipolo, ecc. anche solo di un atomo. La costante nel numeratore (89,2) dipende allora non solo dagli stati dei due atomi, ma anche dalla loro mutua orientazione, vale a dire dalla grandezza Ω della proiezione del momento angolare sull'asse che congiunge i due atomi.

Se invece i due atomi hanno momenti angolari orbitale e totale diversi da zero, la situazione cambia. Per quanto riguarda il momento di dipolo, il suo valore medio è nullo in qualsiasi stato dell'atomo (§ 75), mentre i valori medi del momento di quadrupolo (negli stati con $L \neq 0$, $J \neq 0$, 1/2) sono diversi da zero. Quindi il termine di quadrupolo-quadrupolare nell'operatore della perturbazione darà un risultato diverso da zero già nell'approssimazione del primo ordine e si trova che l'energia di interazione degli atomi decresce come l'inverso non della sesta potenza della distanza, ma della quinta:

$$U(r) = \frac{\text{costante}}{r^5} \tag{89,3}$$

La costante può essere qui sia positiva che negativa, vale a dire può verificarsi sia attrazione che repulsione. Come nel caso precedente, questa costante dipende non solo dagli stati degli atomi, ma anche dallo stato del sistema costituito da entrambi gli atomi.

Un caso particolare è costituito dall'interazione di due atomi identici che si trovano in stati diversi. Il sistema imperturbato (i due atomi isolati) possiede qui una degenerazione supplementare dovuta alla possibilità dello scambio degli stati fra gli atomi. Conformemente a ciò, la correzione del primo ordine sarà determinata dall'equazione secolare nella quale figurano non soltanto gli elementi di matrice diagonali, ma anche quelli non diagonali della perturbazione. Se gli stati di entrambi gli atomi sono di parità diversa e se i loro momenti angolari L differiscono di ± 1 oppure di 0 ma senza essere tutti e due zero (si richiede lo stesso per J), gli elementi di matrice non diagonali del momento di dipolo per transizioni fra questi stati sono, in generale, diversi da zero. L'effetto del primo ordine si ottiene perciò già dal termine di dipolo nell'operatore della perturbazione. Cosí l'energia di interazione degli atomi sarà proporzionale qui a $1/r^3$:

$$U(r) = \frac{\text{costante}}{r^3}, \tag{89,4}$$

la costante può avere ambedue i segni.

Tuttavia, presenta di solito interesse l'interazione degli atomi mediata rispetto a tutte le orientazioni possibili dei loro momenti angolari (tale impostazione della questione corrisponde, ad esempio, al problema dell'interazione degli atomi in un gas). Il risultato di questa media è che valori medi di tutti i momenti di multipolo si annullano. Insieme con essi si annullano anche tutti gli effetti lineari rispetto a questi momenti, cioè tutti gli effetti del primo ordine della teoria delle perturbazioni nell'interazione degli atomi. Quindi le forze medie di interazione fra gli atomi a grandi distanze seguono in tutti i casi la legge (89,2)[1]).

Soffermiamoci ancora sulla questione analoga dell'interazione fra atomo neutro e ione.

Nell'approssimazione del primo ordine della teoria delle perturbazioni questa interazione è data dal valore medio dell'operatore (76,8), vale a dire dall'energia del quadrupolo nel campo coulombiano dello ione. Poiché il potenziale di quest'ultimo è $\varphi \sim 1/r$, l'energia di interazione dell'atomo con lo ione risulta proporzionale a $1/r^3$. Ma questo effetto esiste soltanto se l'atomo possiede un momento di quadrupolo medio. Peraltro anche in questi casi esso scompare quando si media rispetto a tutte le direzioni del momento angolare dell'atomo **J**.

L'interazione seguente secondo le potenze di $1/r$, naturalmente non nulla, è quella del secondo ordine della teoria delle perturbazioni rispetto all'operatore di dipolo (76,1). Poiché l'intensità del campo dello ione è $\sim 1/r^2$, l'energia di questa interazione è proporzionale a $1/r^4$. Essa si esprime mediante la polarizzabilità dell'atomo α (nello stato S) secondo la formula

$$U = -\frac{\alpha e^2}{2r^4}. \qquad (89,5)$$

Se l'atomo si trova nel suo stato normale, questa energia (come ogni correzione all'energia dello stato fondamentale) è negativa, vale a dire che fra l'atomo e lo ione agisce una forza di attrazione[2]).

---

[1]) Questa legge ottenuta sulla base della teoria non relativistica vale soltanto fino a che gli effetti di ritardo delle interazioni elettromagnetiche sono inessenziali. A tale scopo la distanza r fra gli atomi deve essere piccola rispetto a c/ω_{0n} dove ω_{0n} son le frequenze delle transizioni fra lo stato fondamentale e lo stato eccitato dell'atomo. Sull'interazione degli atomi tenendo conto del ritardo vedi vol. IV, § 85.

[2]) La stessa attrazione si rivela a grandi distanze fra atomo e elettrone. A questa attrazione gli atomi debbono la loro capacità di formare ioni negativi catturando un elettrone (con energia di legame che va da qualche frazione di elettronvolt a piú elettronvolt). Ma non tutti gli atomi hanno questa proprietà. In campo decrescente a grandi distanze come $1/r^4$ (o come $1/r^3$) il numero di livelli (corrispondenti agli stati legati dell'elettrone) è in ogni caso finito, e in casi particolari essi possono anche mancare.

PROBLEMA

Per due atomi identici dati negli stati S dedurre la formula che determina le forze di Van der Waals in funzione degli elementi di matrice dei loro momenti di dipolo.

Soluzione. La risposta si ottiene dalla formula generale della teoria delle perturbazioni (38,10) applicata all'operatore (89,1). Data l'isotropia degli atomi nello stato S, è evidente a priori che, sommando su tutti gli stati intermedi, i quadrati degli elementi di matrice delle tre componenti di ciascuno dei vettori $\mathbf{d}_1$ e $\mathbf{d}_0$ danno un uguale contributo, e i termini contenenti i prodotti di diverse componenti si annullano.

Come risultato otteniamo

$$U(r) = -\frac{6}{r^6} \sum_{n,\, n'} \frac{\langle n \mid \partial_z \mid 0\rangle^2 \langle n' \mid d_z \mid 0\rangle^2}{E_n + E_{n'} - 2E_0},$$

dove E_0, E_n sono rispettivamente i valori imperturbati dell'energia dello stato fondamentale e degli stati eccitati dell'atomo, rispettivamente. Poiché, per ipotesi, nello stato fondamentale $L = 0$, gli elementi di matrice $(d_z)_{0n}$ sono diversi da zero solo per le transizioni negli stati P ($L = 1$). Applicando le formule (29,7), riscriviamo $U(r)$ nella forma definitiva:

$$U(r) = -\frac{2}{3r^6} \sum_{n,\, n'} \frac{\langle n1 \,\|\, d \,\|\, 00\rangle^2 \langle n'1 \,\|\, d \,\|\, 00\rangle^2}{E_{n1} + E_{n'1} - 2E_{00}}$$

dove negli indici nL dei livelli energetici e degli elementi di matrice ridotti il secondo numero dà il valore di L e il primo rappresenta l'insieme degli altri numeri quantici che determinano il livello energetico.

§ 90. *Predissociazione*

L'ipotesi fondamentale della teoria delle molecole biatomiche esposta in questo capitolo è che la funzione d'onda della molecola si separa nel prodotto della funzione d'onda elettronica (dipendente dalla distanza fra i nuclei come da un parametro) e della funzione d'onda del moto dei nuclei. Questa ipotesi equivale a trascurare nell'hamiltoniano esatto della molecola dei termini piccoli, corrispondenti all'interazione del moto nucleare con il moto elettronico.

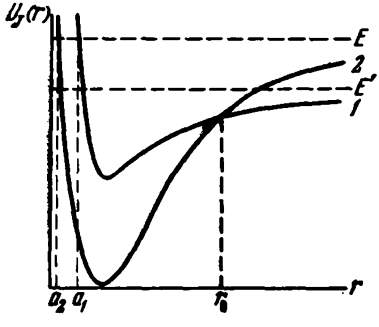


Fig. 30

Il tener conto di questi termini porta, applicando la teoria delle perturbazioni, alla comparsa di transizioni fra stati elettronici diversi. Dal punto di vista fisico, sono particolarmente importanti le transizioni fra gli stati di cui almeno uno appartiene allo spettro continuo.

Nella fig. 30 sono rappresentate le curve dell'energia potenziale per due termini elettronici (o meglio, dell'energia potenziale effi-

cace U_J nei dati stati rotazionali della molecola). L'energia E' (retta tratteggiata inferiore) è l'energia di un certo livello oscillazionale di una molecola stabile nello stato elettronico *2*. Nello stato *1* questa energia cade nella regione dello spettro continuo. In altre parole, nella transizione dallo stato *2* allo stato *1* avviene una disintegrazione spontanea della molecola; questo fenomeno è detto *predissociazione*[1]. A causa della predissociazione lo stato dello spettro discreto, corrispondente alla curva *2*, possiede in realtà una vita media finita. Questo significa che il livello energetico discreto si « allarga », acquista cioè una certa larghezza (vedi la fine del § 44).

Se poi l'energia totale E si trova al di sopra del limite della dissociazione nei due stati (retta tratteggiata superiore della fig. 30), la transizione da uno stato all'altro corrisponde al cosiddetto *urto di seconda specie*. Cosí, la transizione $1 \to 2$ significa un urto di due atomi in seguito al quale gli atomi passano a stati eccitati e si allontanano con un'energia cinetica diminuita (per $r \to \infty$ la curva *1* passa sotto la curva *2*; la differenza $U_2(\infty) - U_1(\infty)$ è l'energia di eccitazione degli atomi).

Poiché la massa dei nuclei è grande, il loro moto è quasi-classico. Quindi il problema della determinazione della probabilità delle transizioni considerate appartiene alla categoria dei problemi di cui si è parlato nel § 52. Alla luce delle considerazioni generali là esposte, si può affermare che il ruolo determinante nella probabilità di transizione l'avrà il punto in cui la transizione potrebbe avvenire classicamente[2]. Dato che l'energia totale di un sistema di due atomi (della molecola) nella transizione si conserva, la condizione della sua « realizzabilità classica » richiede che le energie potenziali efficaci siano uguali: $U_{J_1}(r) = U_{J_2}(r)$. Poiché anche il momento angolare totale della molecola si conserva, le energie centrifughe in entrambi gli stati sono uguali e, di conseguenza, la condizione scritta si riduce all'uguaglianza delle energie potenziali:

$$U_1(r) = U_2(r), \tag{90,1}$$

che non contiene il momento angolare.

Se l'equazione (90,1) non ha radici reali nella regione classicamente accessibile (la regione in cui $E > U_{J_1}, U_{J_2}$), la probabilità di transizione è, secondo il § 52, esponenzialmente piccola[3]. Le tran-

---

[1]) La curva *1* può anche non avere alcun minimo se corrisponde a forze puramente repulsive fra gli atomi.

[2]) Oppure il punto $r = 0$ in cui l'energia potenziale diventa infinita.

[3]) Una situazione particolare si ha nella transizione cui partecipa un termine molecolare che può essere realizzato da due coppie differenti di stati atomici (vedi la fine del § 85), cioè quando la curva dell'energia potenziale è come se si separasse in due rami al crescere della distanza. In tale situazione la probabilità di transizione cresce notevolmente; un esempio di questo caso è fornito da A. I. Voronin, E. E. Nikitin, *Optika i spektr* (Ottica e spettro), 25, 803 (1968).

sizioni avverranno con una probabilità apprezzabile solo se le curve dell'energia potenziale si intersecano nella regione classicamente accessibile (come nella fig. 30). In questo caso, l'esponente della formula (52,1) si annulla (cosicché questa formula è ovviamente inapplicabile), e la probabilità di transizione sarà quindi determinata da un'espressione non esponenziale (che verrà ricavata piú avanti). La condizione (90,1) si può allora interpretare intuitivamente come segue. Quando le energie potenziale e totale sono uguali sono uguali anche le quantità di moto. Quindi in luogo della (90,1) si può scrivere

$$r_1 = r_2, \; p_1 = p_2, \tag{90,2}$$

dove p è la quantità di moto del moto radiale relativo dei nuclei e gli indici 1, 2 si riferiscono ai due stati elettronici. Si può quindi dire che nell'istante della transizione la distanza reciproca e la quantità di moto dei nuclei restano immutate (il cosiddetto *principio di Franck* e *Condon*). Fisicamente ciò è dovuto al fatto che le velocità elettroniche sono grandi rispetto a quelle nucleari, e « durante la transizione elettronica » i nuclei non fanno in tempo a cambiare apprezzabilmente la propria posizione e la velocità.

Non presenta difficoltà alcuna stabilire le regole di selezione per le transizioni considerate. Prima di tutto, ci sono due regole esatte evidenti. Nella transizione non devono cambiare il momento totale J e il segno (la positività o la negatività, vedi § 86) del termine. Ciò segue direttamente dal fatto che la conservazione del momento angolare totale e la conservazione del carattere della funzione d'onda rispetto all'inversione del sistema di coordinate sono leggi esatte per un sistema qualsiasi (chiuso) di particelle.

Inoltre, con una grande precisione vale la legge che vieta (per una molecola costituita da atomi identici) le transizioni fra stati con parità differente. Infatti, la parità di uno stato viene determinata univocamente dallo spin nucleare e dal segno del termine. Ma la conservazione del segno del termine è una legge esatta, mentre lo spin nucleare si conserva con grande precisione data la sua debole interazione con gli elettroni.

Richiedere che le curve dell'energia potenziale si intersechino significa che i termini devono possedere simmetrie differenti (vedi § 79). Consideriamo le transizioni possibili già nell'approssimazione del primo ordine della teoria delle perturbazioni (la probabilità delle transizioni possibili nelle approssimazioni superiori è relativamente piccola). Osserviamo preliminarmente che i termini nell'hamiltoniano che portano alle transizioni considerate, sono precisamente quelli che originano lo sdoppiamento Λ dei livelli. Fra questi termini vi sono prima di tutto quelli che descrivono l'interazione spin-orbita. Essi sono dati dal prodotto di due vettori assiali di cui uno ha carattere di spin (cioè è costituito dagli operatori degli spin

degli elettroni) e l'altro ha carattere orbitale; sottolineiamo però che questi vettori non sono semplicemente i vettori $\hat{S}$ ed $\hat{L}$. Quindi essi hanno elementi di matrice non nulli per le transizioni in cui S e Λ variano di 0, ± 1.

Il caso in cui si ha contemporaneamente $\Delta S = \Delta\Lambda = 0$ (con $\Lambda \neq 0$) non è da considerare perché la simmetria del termine nella transizione non cambierebbe. Una transizione fra due termini Σ è possibile se uno di essi è il termine Σ^+ e l'altro il termine Σ^- (un vettore assiale ha elementi di matrice non nulli solo per le transizioni fra Σ^+ e Σ^-, vedi § 87).

Il termine nell'hamiltoniano, corrispondente all'interazione della rotazione della molecola con il momento angolare orbitale, è proporzionale a $\hat{J}\hat{L}$. I suoi elementi di matrice sono diversi da zero per le transizioni con $\Delta\Lambda = \pm 1$, senza variazione dello spin (solo la componente ζ del vettore, cioè L_ζ, ha elementi di matrice con $\Delta\Lambda = 0$; ma L_ζ è diagonale rispetto agli stati elettronici).

Accanto ai termini considerati, esiste ancora una perturbazione connessa col fatto che l'operatore dell'energia cinetica dei nuclei (derivazione rispetto alle coordinate dei nuclei) agisce non solo sulla funzione d'onda dei nuclei, ma anche sulla funzione elettronica dipendente da r come da un parametro. I termini corrispondenti nell'hamiltoniano hanno la stessa simmetria che ha l'hamiltoniano imperturbato. Quindi essi possono portare solo a transizioni fra termini elettronici con la stessa simmetria, la cui probabilità è trascurabile, data l'assenza di intersezione dei termini.

Passiamo al calcolo concreto della probabilità di transizione. Per fissare le idee, parleremo di urto di seconda specie. Conformemente alla formula generale (43,1), la probabilità cercata è data dall'espressione

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int \chi^*_{\text{nuc}\,2} V(r)\, \chi_{\text{nuc}\,1}\, dr \right|^2, \tag{90,3}$$

dove $\chi_{\text{nuc}} = r\,\psi_{\text{nuc}}$ (ψ_{nuc} è la funzione d'onda del moto radiale dei nuclei), e $V(r)$ è l'energia di perturbazione (come grandezza ν_f nella (43,1) prendiamo l'energia E rispetto alla quale si integra). La funzione d'onda finale $\chi_{\text{nuc}2}$ deve essere normalizzata con una funzione δ dell'energia. La funzione quasi-classica (47,5) cosí normalizzata ha la forma

$$\chi_{\text{nuc}2} = \sqrt{\frac{2}{\pi\hbar v_2}} \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_{a_2}^{r} p_2\, dr - \frac{\pi}{4}\right) \tag{90,4}$$

(il fattore di normalizzazione viene determinato secondo la regola data alla fine del § 21). Per quanto riguarda la funzione d'onda dello

stato iniziale, scriviamola nella forma

$$\chi_{\text{nuc } 1} = \frac{2}{\sqrt{v_1}} \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_{a_1}^{r} p_1\, dr - \frac{\pi}{4}\right). \tag{90,5}$$

Essa è normalizzata in modo tale che sia uguale all'unità la densità di corrente in ciascuna delle due onde progressive in cui si scompone l'onda stazionaria (90,5); v_1 e v_2 sono le velocità del moto radiale relativo dei nuclei. Sostituendo queste funzioni nella (90,3), si ottiene la probabilità adimensionale di transizione w. La si può considerare come probabilità di transizione quando i nuclei passano due volte per il punto $r = r_0$ (punti di intersezione dei livelli); bisogna tener presente che la funzione d'onda (90,5) corrisponde, in un certo senso, al doppio attraversamento di questo punto, poiché contiene sia un'onda progressiva incidente che un'onda progressiva riflessa.

L'elemento di matrice di $V(r)$, calcolato mediante le funzioni (90,4) e (90,5), contiene nell'espressione integranda un prodotto di coseni che si può esprimere mediante coseni della somma e della differenza delle variabili indipendenti. Integrando nell'intorno del punto $r = r_0$, soltanto il secondo coseno è importante cosicché si ottiene

$$w = \frac{4}{\hbar^2}\left|\int \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_{a_1}^{r} p_1\, dr - \frac{1}{\hbar}\int_{a_2}^{r} p_2\, dr\right)\frac{V(r)\, dr}{\sqrt{v_1 v_2}}\right|^2.$$

L'integrale converge rapidamente all'allontanarsi dal punto di intersezione. Quindi si può sviluppare l'argomento del coseno nelle potenze di $\xi = r - r_0$ e integrare in $d\xi$ da $-\infty$ a $+\infty$ (sostituendo il fattore lentamente variabile del coseno con il suo valore nel punto $r = r_0$).

Tenendo presente che nel punto di intersezione si ha $p_1 = p_2$, troviamo

$$\int_{a_1}^{r} p_1\, dr - \int_{a_2}^{r} p_2\, dr \approx S_0 + \frac{1}{2}\left(\frac{dp_1}{dr_0} - \frac{dp_2}{dr_0}\right)\xi^2,$$

dove S_0 è il valore della differenza degli integrali nel punto $r = r_0$. Si può esprimere la derivata della quantità di moto in funzione della forza $F = -dU/dr$; derivando l'uguaglianza $p_1^2/2\mu + U_1 = p_2^2/2\mu + U_2$ (μ è la massa ridotta dei nuclei), otteniamo

$$v_1 \frac{dp_1}{dr} - v_2 \frac{dp_2}{dr} = F_1 - F_2.$$

Quindi

$$\int_{a_1}^{r} p_1\, dr - \int_{a_2}^{r} p_2\, dr \approx S_0 + \frac{F_1 - F_2}{2v}\xi^2$$

(v è il valore comune di v_1 e v_2 nel punto d'intersezione). L'integrazione viene eseguita secondo la nota formula

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \cos(\alpha+\beta\xi^2)\,d\xi = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}\cos\left(\alpha+\frac{\pi}{4}\right),$$

e si ottiene infine

$$w = \frac{8\pi V^2}{\hbar v\,|F_2-F_1|}\cos^2\left(\frac{S_0}{\hbar}+\frac{\pi}{4}\right). \qquad (90,6)$$

La quantità $S_0/\hbar$ è grande e varia rapidamente al variare dell'energia E. Quindi nel mediare anche su un piccolo intervallo dell'energia si può sostituire il quadrato del coseno con il suo valore medio. Si ottiene in definitiva la formula

$$w = \frac{4\pi V^2}{\hbar v\,|F_2-F_1|} \qquad (90,7)$$

(*L. Landau*, 1932). Tutte le grandezze del secondo membro dell'uguaglianza sono prese nel punto d'intersezione delle curve dell'energia potenziale.

Nell'applicazione alla predissociazione interessa la probabilità di disintegrazione della molecola nell'unità di tempo. Nell'unità di tempo, i nuclei con le loro oscillazioni passano $2\cdot\omega/2\pi$ volte per il punto $r = r_0$. Quindi la probabilità di predissociazione si ottiene moltiplicando w (probabilità di due passaggi) per $\omega/2\pi$, cioè è uguale a

$$\frac{2V^2\omega}{\hbar v\,|F_2-F_1|}. \qquad (90,8)$$

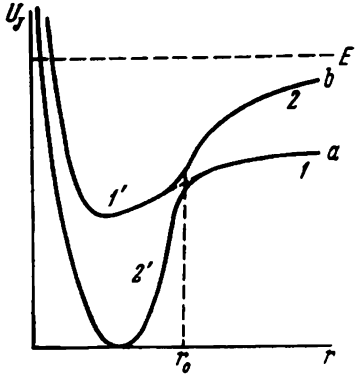


Fig. 31

A proposito dei calcoli fatti occorre fare l'osservazione seguente. Parlando dell'intersezione dei termini, avevamo presente gli autovalori dell'hamiltoniano « imperturbato » $\hat{H}_0$ del moto elettronico nella molecola, nel quale si trascurano i termini $\hat{V}$ che conducono alle transizioni considerate. Ma se questi termini vengono inclusi nell'hamiltoniano, l'intersezione dei termini sarà impossibile, e le curve si separeranno leggermente (come nella fig. 31). Questo segue dai risultati del § 79 considerati da un punto di vista un po' differente.

Siano $U_{J1}(r)$ e $U_{J2}(r)$ due autovalori dell'hamiltoniano $\hat{H}_0$ (in cui r è considerato come parametro). Nell'intorno del punto r_0 d'intersezione delle curve $U_{J1}(r)$ e $U_{J2}(r)$, per determinare gli auto-

valori $U(r)$ dell'operatore perturbato $\hat{H}_0 + \hat{V}$ bisogna usare il metodo esposto nel § 79 mediante il quale si ottiene la formula

$$U_{b,a}(r) = \frac{1}{2}(U_{J1} + U_{J2} + V_{11} + V_{22}) \pm$$
$$\pm \sqrt{\frac{1}{4}(U_{J1} - U_{J2} + V_{11} - V_{22})^2 + V_{12}^2},$$

dove tutte le grandezze sono funzioni di r; la funzione $U_b(r)$ (segno positivo nella formula) corrisponde alla curva continua superiore (1'2) e la funzione $U_a(r)$ alla curva continua inferiore (2'1) nella fig. 31. Gli elementi di matrice V_{11} e V_{22} si possono includere nella definizione di funzioni U_{J1} e U_{J2}, rispettivamente; quanto all'elemento V_{12}, indichiamolo semplicemente con $V(r)$. Allora la formula si scrive come segue

$$U_{b,a}(r) = \frac{1}{2}(U_{J1} + U_{J2}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(U_{J1} - U_{J2})^2 + 4V^2}. \qquad (90,9)$$

L'intervallo fra i due livelli è ora uguale a

$$\Delta U = \sqrt{(U_{J1} - U_{J2})^2 + 4V^2}. \qquad (90,10)$$

Quindi, se fra i due stati si hanno transizioni ($V \neq 0$), l'intersezione dei livelli viene a mancare. La distanza minima fra le curve si ottiene nel punto $r = r_0$ in cui $U_{J1} = U_{J2}$:

$$(\Delta U)_{\min} = 2\,|V(r_0)|. \qquad (90,11)$$

Nell'intorno di questo punto si può sviluppare la differenza $U_{J1} - U_{J2}$ nelle potenze della piccola differenza $\xi = r - r_0$, scrivendo

$$U_{J1} - U_{J2} = U_1 - U_2 \approx \xi(F_2 - F_1),$$

dove $F = -(dV/dr)_{r_0}$. Allora si ha

$$\Delta U = \sqrt{(F_2 - F_1)^2 \xi^2 + 4V^2(r_0)}. \qquad (90,12)$$

Per rendere valide le formule (90,11) e (90,12), ottenute tenendo conto solo di due stati, occorre che $(\Delta U)_{\min}$ sia piccola rispetto alla distanza dagli altri termini. La validità della formula (90,7) per la probabilità di transizione richiede invece che sia soddisfatta la condizione (90,19), che verrà ricavata piú avanti e che è, in generale, ancora piú rigorosa. Se questa condizione non viene soddisfatta, si può, come prima, considerare solo due termini, ma la teoria delle perturbazioni ordinaria non è piú applicabile al calcolo della probabilità di transizione. In questo caso sono necessarie considerazioni piú generali.

Limitandoci alla regione vicina al punto d'intersezione e considerando il moto dei nuclei in modo quasi-classico, possiamo sostituire l'operatore della velocità dei nuclei nell'hamiltoniano del

sistema con la costante v, e la coordinata r con la funzione del tempo definita dall'equazione classica $dr/dt = v$, cioè $\xi = r - r_0 = vt$. Dopo ciò il problema del calcolo della probabilità di transizione si riduce alla risoluzione di un'equazione d'onda per le funzioni d'onda elettroniche con un hamiltoniano dipendente esplicitamente dal tempo:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = [\hat{H}_0'(t) + \hat{V}(t)]\, \Psi. \tag{90,13}$$

Siano ψ_a e ψ_b le funzioni d'onda degli stati elettronici corrispondenti alle curve a e b; esse sono le soluzioni delle equazioni

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\, \psi_{a,b} = U_{a,b}(t)\, \psi_{a,b}$$

dove t funge da parametro. Cerchiamo la soluzione dell'equazione (90,13) nella forma

$$\Psi = a(t)\psi_a + b(t)\, \psi_b. \tag{90,14}$$

Se si risolve l'equazione con la condizione al contorno $a = 1$, $b = 0$ per $t \to -\infty$, allora $|b(\infty)|^2$ determina la probabilità che, al passaggio dei nuclei per il punto $r = r_0$, la molecola passi allo stato ψ_b il che vuol dire che si passa dalla curva a alla curva b. Analogamente, $|a(\infty)|^2 = 1 - |b(\infty)|^2$ è la probabilità che la molecola resti sulla curva a. Quanto alla transizione dalla curva a alla curva b nel passaggio doppio per il punto r_0 (quando i nuclei si avvicinano e poi si allontanano), esso può essere realizzato in due modi: o mediante $a \to b \to b$ (nell'avvicinarsi si realizza la transizione $1 \to 1'$, e nell'allontanarsi la molecola resta sulla curva $1'2$), o per $a \to a \to b$ ($1 \to 2'$ nell'avvicinarsi e $2' \to 2$ nell'allontanarsi). Quindi la probabilità cercata di tale transizione è

$$w = 2\,|b(\infty)|^2\,[1 - |b(\infty)|^2] \tag{90,15}$$

(si è tenuto conto qui che la probabilità di transizione nel passaggio per il punto $r = r_0$ non dipende, evidentemente, dalla direzione del moto).

Il valore di $b(\infty)$ si può determinare con il metodo esposto nel § 53, senza ricorrere all'equazione (90,13)[1].

[1]) Nel § 53 il processo era supposto completamente adiabatico e, di conseguenza, la sua probabilità era esponenzialmente piccola. Nel dato caso, invece, questa condizione può essere violata al passare dei nuclei nella regione vicina al punto r_0 (se la loro velocità v non è abbastanza piccola). Tuttavia, dal metodo esposto nei §§ 52, 53 risulta chiaro che per l'applicabilità del metodo stesso sono essenziali soltanto l'adiabaticità per grandi $|t|$ e la possibilità di limitarsi a due soli livelli del sistema.

Osserviamo a tale scopo che le curve $U_a(t)$ e $U_b(t)$ si intersecano nei punti immaginari

$$t_0^{(\pm)} = \pm i \frac{2|V|}{|F_2 - F_1| v} \equiv \pm i\tau_0. \tag{90,16}$$

Per t negativi e grandi in valore assoluto il coefficiente $a(t)$ nella (90,14) ha la forma « quasi-classica rispetto al tempo »

$$a(t) = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} U_a(t)\,dt\right\}.$$

Passiamo ora dal semiasse reale sinistro nel piano della variabile complessa t al semiasse destro seguendo un cammino sul quale è soddisfatta dappertutto la condizione di « quasi-classicità »; poiché $U_a < U_b$, la transizione viene realizzata nel semipiano superiore aggirando il punto $t_0^{(+)}$ (cfr. § 53). Dopo l'aggiramento la funzione $a(t)$ si trasforma in $b(t)$, mentre

$$|b(\infty)|^2 = \exp\left\{\frac{2}{\hbar}\operatorname{Im}\left[\int_{t_1}^{i\tau_0} U_a(t)\,dt + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \int_{i\tau_0}^{t_1} U_b(t)\,dt\right]\right\} = \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\operatorname{Im}\int_{t_1}^{i\tau_0} \Delta U\,dt\right\},$$

dove come t_1 si può scegliere un punto qualsiasi sull'asse reale, per esempio $t_1 = 0$. Secondo la (90,12), abbiamo

$$\Delta U = \sqrt{(F_2 - F_1)^2 v^2 t^2 + 4V^2} \tag{90,17}$$

e l'integrale cercato (dopo la sostituzione $t = i\tau$) è

$$i\int_0^{\tau_0} \sqrt{4V^2 - (F_2 - F_1)^2 v^2 \tau^2}\;d\tau = i\frac{\pi V^2}{v|F_2 - F_1|}.$$

Cosí, per la probabilità di transizione troviamo finalmente la seguente espressione:

$$w = 2\exp\left(-\frac{2\pi V^2}{\hbar v|F_2 - F_1|}\right)\left[1 - \exp\left(-\frac{2\pi V^2}{\hbar v|F_2 - F_1|}\right)\right] \tag{90,18}$$

(*C. Zener*, 1932). Si vede che la probabilità di transizione diventa piccola in entrambi i casi limiti. Per $V^2 \gg \hbar v\,|F_2 - F_1|$ essa è esponenzialmente piccola (caso adiabatico), e per

$$V^2 \ll \hbar v|F_2 - F_1| \tag{90,19}$$

la formula (90,18) si riduce alla (90,7). Dalla (90,17) si vede che $\tau \sim |V|/|F_2 - F_1|\,v$ è il « tempo di attraversamento da parte dei

nuclei » della regione vicina al punto di intersezione; la corrispondente frequenza è $\omega_\tau \sim 1/\tau$. Quindi la realizzazione dei due casi limiti indicati è determinata dalla relazione fra $\hbar\omega_\tau$ e l'energia caratteristica del problema $|V|$.

Soffermiamoci infine, su un fenomeno affine alla predissociazione, cioè sulle cosiddette perturbazioni nello spettro delle molecole biatomiche. Se i due livelli molecolari discreti E_1 e E_2, corrispondenti a due termini elettronici intersecantisi, sono vicini l'uno all'altro, la possibilità di transizione fra i due stati elettronici causa uno spostamento dei livelli. Secondo la formula generale della teoria delle perturbazioni (79,4), abbiamo per i livelli spostati l'espressione

$$\frac{E_1+E_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_1-E_2}{2}\right)^2 + |V_{12\,\mathrm{nuc}}|^2}, \qquad (90,20)$$

dove $V_{12\,\mathrm{nuc}}$ è l'elemento di matrice della perturbazione per la transizione fra gli stati molecolari *1* e *2* (gli elementi di matrice $V_{11\,\mathrm{nuc}}$ e $V_{22\,\mathrm{nuc}}$ vanno evidentemente inclusi in E_1 e E_2). Da questa formula si vede che i due livelli si allontanano spostandosi in direzioni opposte (il livello piú alto cresce e quello piú basso diminuisce). L'allontanamento è tanto piú grande quanto piú piccola è la differenza $|E_1 - E_2|$.

L'elemento di matrice $V_{12\,\mathrm{nuc}}$ viene calcolato esattamente come è stato fatto sopra nella determinazione della probabilità dell'urto di seconda specie. La sola differenza è che le funzioni d'onda $\chi_{\mathrm{nuc}\,1}$ e $\chi_{\mathrm{nuc}\,2}$ appartengono allo spettro discreto e devono quindi essere normalizzate a uno. Secondo la (48,3), abbiamo

$$\chi_{\mathrm{nuc}\,1} = \sqrt{\frac{2\omega_1}{\pi v_1}} \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_{a_1}^{r} p_1\,dr - \frac{\pi}{4}\right)$$

e analogamente per $\chi_{\mathrm{nuc}\,2}$. Dal confronto con le formule (90,3)-(90,5) si vede che l'elemento di matrice $V_{12\,\mathrm{nuc}}$ ora considerato è legato alla probabilità w di transizione per il doppio passaggio per il punto di intersezione dalla relazione

$$|V_{12\,\mathrm{nuc}}|^2 = w\,\frac{\hbar\omega_1}{2\pi}\,\frac{\hbar\omega_2}{2\pi}. \qquad (90,21)$$

PROBLEMI

1. Determinare la sezione d'urto totale di seconda specie come funzione dell'energia cinetica E degli atomi collidenti per transizioni legate all'interazione spin-orbita (*L. D. Landau*, 1932).

Soluzione. Data la quasi-classicità del moto dei nuclei, si può introdurre il concetto di « distanza d'urto » ρ (distanza alla quale i nuclei passerebbero l'uno vicino all'altro ove non interagissero) e determinare la sezione $d\sigma$ come il prodotto dell'area d'urto $2\pi\rho\,d\rho$ per la probabilità di transizione $w(\rho)$ per un urto (vedi vol. I « *Meccanica* », § 18). La sezione totale σ si ottiene integrando rispetto a ρ.

Per l'interazione spin-orbita l'elemento di matrice $V(r)$ non dipende dal momento angolare M degli atomi collidenti. Scriviamo la velocità v nel punto $r = r_0$ di intersezione delle curve nella forma

$$v = \sqrt{\frac{2}{\mu}\left(E - U - \frac{M^2}{2\mu r_0^2}\right)} = \sqrt{\frac{2}{\mu}\left(E - U - \frac{\rho^2 E}{r_0^2}\right)}.$$

Qui U rappresenta il valore comune di U_1 e U_2 nel punto di intersezione, μ è la massa ridotta degli atomi, il momento angolare $M = \mu\rho v_\infty$ (v_∞ è la velocità relativa degli atomi all'infinito). L'origine dell'energia la scegliamo in modo tale che l'energia di interazione degli atomi nello stato iniziale sia nulla all'infinito; allora $E = \mu v_\infty^2/2$. Sostituendo nella (90,7), troviamo

$$d\sigma = 2\pi\rho\, d\rho \cdot w = \frac{8\pi^2 V^2}{\hbar\,|F_2 - F_1|}\,\frac{\rho\, d\rho}{\sqrt{\frac{2}{\mu}\left(E - U - \frac{\rho^2 E}{r_0^2}\right)}}.$$

L'integrazione in $d\rho$ va fatta da zero al valore per cui la velocità v si annulla. Otteniamo alla fine

$$\sigma = \frac{4\sqrt{2\mu}\,\pi^2 V^2 r_0^2}{\hbar\,|F_2 - F_1|}\,\frac{\sqrt{E - U}}{E}.$$

2. Lo stesso problema per transizioni legate all'interazione della rotazione della molecola con il momento angolare orbitale (*L. D. Landau*, 1932).

Soluzione. L'elemento di matrice V ha la forma $V(r) = MD/\mu r^2$, dove $D(r)$ è l'elemento di matrice del momento angolare orbitale elettronico. Applicando lo stesso metodo del problema 1 otteniamo

$$\sigma = \frac{16\sqrt{2}\,\pi^2 D^2}{3\hbar\mu^{1/2}\,|F_2 - F_1|}\,\frac{(E - U)^{3/2}}{E}.$$

3. Determinare la probabilità di transizione per le energie E vicine al valore U_J dell'energia potenziale nel punto di intersezione.

Soluzione. Per i piccoli valori di $E - U_J$ la formula (90,7) è inapplicabile, poiché non si può considerare costante la velocità dei nuclei v nella regione vicina al punto di intersezione e, di conseguenza, non si può portarla fuori dal segno di integrale, come abbiamo fatto nel dedurre la formula (90,7).

Nella regione vicina al punto di intersezione sostituiamo alle curve U_{J1} e U_{J2} le rette

$$U_{J1} = U_J - F_{J1}\xi, \quad U_{J2} = U_J - F_{J2}\xi, \quad \xi = r - r_0.$$

Le funzioni d'onda $\chi_{\text{nuc}1}$ e $\chi_{\text{nuc}2}$ coincidono in questa regione con le funzioni d'onda del moto unidimensionale in un campo omogeneo (§ 24). È opportuno eseguire i calcoli con le funzioni d'onda nella rappresentazione p. La funzione d'onda normalizzata con la funzione δ dell'energia ha la forma (vedi problema del § 24):

$$a_2 = \frac{}{\sqrt{2\pi\hbar\,|F_{J2}|}}\exp\left\{\frac{i}{\hbar F_{J2}}\left[(E - U_J)p - \frac{p^3}{6\mu}\right]\right\},$$

e la funzione normalizzata a una densità di corrente uguale all'unità nelle onde incidente e riflessa si ottiene moltiplicando per $\sqrt{2\pi\hbar}$:

$$a_1 = \frac{1}{\sqrt{|F_{J1}|}}\exp\left\{\frac{i}{\hbar F_{J1}}\left[(E - U_J)p - \frac{p^3}{6\mu}\right]\right\}.$$

Integrando l'energia di perturbazione (l'elemento di matrice), si può di nuovo portare V fuori dal segno di integrale sostituendolo col suo valore nel punto di intersezione:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V \int_{-\infty}^{+\infty} a_1 a_2^* \, dp \right|^2.$$

Si ottiene finalmente

$$w = \frac{4\pi V^2 (2\mu)^{2/3}}{\hbar^{4/3} (F_{J1} F_{J2})^{1/3} (F_{J2} - F_{J1})^{2/3}} \Phi^2 \times$$
$$\times \left[-(E - U_J) \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{1/3} \left(\frac{1}{F_{J2}} - \frac{1}{F_{J1}} \right)^{2/3} \right],$$

dove $\Phi(\xi)$ è la funzione di Airy (vedi § *b* dell'Appendice matematica). Per i grandi valori di $E - U_J$ questa formula diventa (90,7).

4. Determinare la probabilità di scambio di carica per un urto lontano e lento (velocità relativa $v \ll 1$) di un atomo di idrogeno con uno ione di idrogeno, ossia con il protone (*O. B. Firsov*, 1951)[1].

Soluzione. Considereremo il sistema $H + H^+$ come ione molecolare dell'idrogeno (vedi problema del § 81). Lo scambio di carica consiste nella transizione dell'elettrone dallo stato ψ_1 del primo nucleo allo stato ψ_2 del secondo nucleo. Questi stati non sono stazionari neanche per i nuclei immobili: sono stazionari gli stati

$$\psi_{g,u} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 \pm \psi_2).$$

Le loro energie come funzioni della distanza R fra i nuclei sono $U_{g,u}(R)$. Quando i nuclei compiono un dato moto lento (considerato come classico), queste energie sono funzioni lentamente variabili del tempo, e la dipendenza temporale delle funzioni d'onda è data dai fattori « quasi-classici rispetto al tempo »

$$\exp\left(-i \int U_{g,u}(t)\, dt \right)$$

(cfr. § 53). La sovrapposizione di entrambi gli stati, coincidente per $t = -\infty$ con ψ_1, è

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_g \exp\left(-i \int_{-\infty}^{t} U_g \, dt \right) + \psi_u \exp\left(-i \int_{-\infty}^{t} U_u \, dt \right) \right].$$

Per $t \to \infty$ questa funzione rappresenta una combinazione lineare della forma $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$, e la probabilità dello scambio di carica è $w = |c_2|^2$. Un calcolo semplice dà

$$w = \operatorname{sen}^2 \eta, \quad \eta = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} (U_u - U_g)\, dt.$$

---

[1]) In questo problema usiamo unità atomiche.

Nell'urto a grande distanza d'urto ρ (e con la velocità v sufficientemente piccola) il moto dei nuclei si può ritenere rettilineo, cioè porre $R \sqrt{\rho^2 + v^2 t^2}$. Quanto alla differenza $U_u - U_g$, essa è data, per $R \gg 1$, dalla formula (4) del problema nel § 81. Allora

$$\eta = \frac{4}{v} \int_{\rho}^{\infty} \frac{R^2 e^{-R-1}}{\sqrt{R^2 - \rho^2}} dR.$$

Per $\rho \gg 1$, nell'integrale è essenziale la regione dei valori di R che si trova in prossimità del limite inferiore; ponendo $R = \rho (1 + x)$, otteniamo

$$\eta \approx \frac{2\sqrt{2}}{ev} \rho^2 e^{-\rho} \int_{0}^{\infty} \frac{e^{-\rho x}}{\sqrt{x}} dx = \frac{2\sqrt{2\pi}}{ev} \rho^{3/2} e^{-\rho}.$$

Capitolo XII

TEORIA DELLA SIMMETRIA

§ 91. *Trasformazioni di simmetria*

La classificazione dei termini di una molecola poliatomica è, come per una molecola biatomica, connessa in modo essenziale con la sua simmetria. Iniziamo perciò dallo studio dei tipi di simmetria di cui può godere una molecola.

La simmetria di un solido è determinata dall'insieme degli spostamenti che portano questo corpo a sovrapporsi a se stesso; questi spostamenti sono detti *trasformazioni di simmetria*. Ciascuna delle trasformazioni possibili di simmetria si può rappresentare come combinazione di una o piú trasformazioni di tre tipi fondamentali. Questi tre tipi essenzialmente differenti di trasformazioni sono: *rotazione* del corpo di un dato angolo attorno ad un asse, *riflessione speculare* in un piano e *traslazione*. Solo un mezzo infinito (reticolo cristallino) può evidentemente godere di quest'ultimo tipo di simmetria. Un solido di dimensioni finite (in particolare, una molecola) può essere simmetrico solo rispetto a rotazioni e riflessioni.

Se un corpo viene sovrapposto a se stesso da una rotazione di angolo $2\pi/n$ attorno ad un certo asse, questo asse si chiama *asse di simmetria* di ordine n. Il numero n può avere qualsiasi valore intero: $n = 2, 3, \ldots$; il valore $n = 1$ corrisponde alla rotazione di angolo 2π o, che è lo stesso, di 0, cioè corrisponde alla trasformazione identica. Indicheremo con C_n la rotazione di angolo $2\pi/n$ attorno a un asse dato. Ripetendo questa operazione due, tre, ... volte, otterremo rotazioni di angoli $2\,(2\pi/n)$, $3\,(2\pi/n)$, ... che portano anch'esse il corpo a sovrapporsi a se stesso; indicheremo con C_n^2, C_n^3, ... queste rotazioni. È evidente che se n è un multiplo di p, si ha

$$C_n^p = C_{n/p}. \tag{91,1}$$

In particolare, ripetendo la rotazione n volte, noi torneremo alla posizione iniziale, cioè eseguiremo la *trasformazione identica*; si è soliti indicare quest'ultima con E, si può cioè scrivere

$$C_n^n = E. \tag{91,2}$$

Se il solido viene sovrapposto a se stesso da una riflessione speculare in un certo piano, questo piano si dice *piano di simmetria*. Indicheremo con il simbolo σ la riflessione in un piano. È evidente che due riflessioni successive in uno stesso piano danno la trasformazione identica

$$\sigma^2 = E. \tag{91,3}$$

L'applicazione contemporanea di queste due trasformazioni, una rotazione e una riflessione, porta ai cosiddetti *assi di roto-riflessione*. Un corpo possiede un asse di roto-riflessione di ordine n se esso viene sovrapposto a se stesso da una rotazione di angolo $2\pi/n$ attorno a questo asse seguita da una riflessione in un piano perpendicolare all'asse (fig. 32). È facile capire che questo è un nuovo tipo di simmetria soltanto nel caso in cui n è un numero pari. Infatti, se n è un numero dispari, la trasformazione di roto-riflessione, ripetuta n volte, equivale a una semplice riflessione in un piano perpendicolare all'asse (poiché l'angolo di rotazione è uguale a 2π, e un numero dispari di riflessioni in uno stesso piano è una semplice riflessione). Ripetendo ancora questa trasformazione n volte, troviamo infine che l'asse di roto-riflessione si riduce alla presenza contemporanea di un asse di simmetria di ordine n e, indipendentemente, di un piano di simmetria normale all'asse. Se invece n è un numero pari, n trasformazioni di roto-riflessione fanno ritornare il corpo alla sua posizione iniziale.

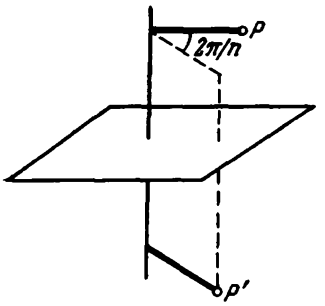


Fig. 32

Indichiamo con il simbolo S_n la trasformazione di roto-riflessione. Possiamo scrivere per definizione, indicando con σ_h la riflessione in un piano perpendicolare all'asse dato,

$$S_n = C_n\sigma_h = \sigma_h C_n \tag{91,4}$$

(l'ordine delle operazioni C_n e σ_h non influisce evidentemente sul risultato).

Un caso di particolare importanza è quello di un asse di roto-riflessione del secondo ordine. È facile capire che la rotazione di angolo π, seguita da una riflessione in un piano perpendicolare all'asse di rotazione, rappresenta una trasformazione d'*inversione* per cui un punto P del corpo si sposta in un altro punto P' che giace sul prolungamento della retta che congiunge P con il punto O di intersezione dell'asse con il piano e tale che le distanze OP e OP' sono uguali. Se un corpo è simmetrico rispetto a tale trasformazione, si dice

che esso ha un centro di simmetria. Indicheremo con il simbolo I l'inversione; abbiamo

$$I \equiv S_2 = C_2\sigma_h. \tag{91,5}$$

È evidente anche che $J\sigma_h = C_2$, $JC_2 = \sigma_h$; in altre parole, un asse del secondo ordine, un piano di simmetria perpendicolare a questo asse e il centro di simmetria nel punto della loro intersezione sono interdipendenti: la presenza di due qualsiasi di questi elementi porta automaticamente alla presenza anche del terzo elemento.

Diamo qui alcune proprietà puramente geometriche inerenti alle rotazioni e alle riflessioni che è utile tener presente nello studio della simmetria dei corpi.

Il prodotto di due rotazioni attorno a due assi che si intersecano in un certo punto è una rotazione attorno a un terzo asse passante per lo stesso punto. Il prodotto di due riflessioni in due piani che si intersecano equivale a una rotazione; l'asse di questa rotazione coincide, evidentemente, con la retta di intersezione dei piani, e l'angolo di rotazione è uguale al doppio dell'angolo formato dai due piani, come è facile convincersene con una semplice costruzione geometrica. Se indichiamo con $C(\varphi)$ la rotazione di angolo φ attorno a un asse e con σ_v e σ_v'[1]) le riflessioni in due piani passanti per questo asse, possiamo scrivere l'affermazione fatta nella forma

$$\sigma_v\sigma_v' = C(2\varphi), \tag{91,6}$$

dove φ è l'angolo formato dai due piani. Occorre notare che l'ordine in cui si effettuano le due riflessioni non è indifferente: la trasformazione $\sigma_v\sigma_v'$ dà una rotazione nella direzione dal piano σ_v' al piano σ_v, e la permutazione dei fattori ci dà una rotazione nella direzione opposta. Moltiplicando l'uguaglianza (91,6) a sinistra per σ_v, otteniamo

$$\sigma_v' = \sigma_v C(2\varphi); \tag{91,7}$$

in altre parole, il prodotto di una rotazione e di una riflessione in un piano passante per l'asse è equivalente a una riflessione in un altro piano che si interseca con il primo formando un angolo uguale a metà dell'angolo di rotazione. Ne segue, in particolare, che un asse di simmetria del secondo ordine e due piani mutuamente perpendicolari di simmetria passanti per questo asse sono interdipendenti: la presenza di due di essi implica la presenza del terzo.

Mostriamo ora che il prodotto delle rotazioni di angolo π attorno a due assi che si intersecano formando un angolo φ (Oa e Ob nella

---

[1]) Con l'indice v si specifica di solito la riflessione in un piano passante per un dato asse (piano « verticale ») e con l'indice h la riflessione in un piano perpendicolare a questo asse (piano « orizzontale »).

fig. 33) è una rotazione di angolo 2φ attorno a un asse perpendicolare ai primi due (PP' nella fig. 33). Infatti, è a priori evidente che la trasformazione risultante è anch'essa una rotazione; con la prima rotazione (attorno ad Oa) il punto P va in P', e con la seconda (attorno ad Ob) esso torna nella posizione iniziale. Questo significa che la retta PP' resta immobile e, di conseguenza, è un asse di rotazione. Per determinare l'angolo di rotazione, è sufficiente osservare che nella prima rotazione l'asse Oa si conserva, e con la seconda occupa la posizione Oa' che forma con Oa l'angolo 2φ. Allo stesso modo ci si può convincere che, invertendo l'ordine delle due trasformazioni, si ottiene una rotazione nella direzione opposta.

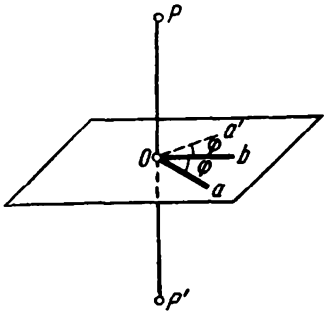


Fig. 33

Benché, in generale, il risultato di due trasformazioni successive dipenda dall'ordine in cui esse sono effettuate, in alcuni casi l'ordine delle operazioni è inessenziale: le trasformazioni commutano. Questo si verifica per le trasformazioni seguenti:

1) due rotazioni attorno a uno stesso asse;

2) due riflessioni in piani ortogonali (sono equivalenti a una rotazione di angolo π attorno alla retta di intersezione dei piani);

3) due rotazioni di angolo π attorno ad assi ortogonali (sono equivalenti a una rotazione dello stesso angolo attorno ad un terzo asse perpendicolare);

4) rotazione e riflessione in un piano perpendicolare all'asse di rotazione;

5) ogni rotazione (o riflessione) e una inversione rispetto ad un punto giacente sull'asse di rotazione (o nel piano di riflessione); ciò segue da 1 e 4.

§ 92. *Gruppi di trasformazioni*

L'insieme di tutte le trasformazioni di simmetria di un dato corpo è detto gruppo di trasformazioni di simmetria, o semplicemente *gruppo di simmetria* del corpo. Abbiamo parlato prima di queste trasformazioni come di movimenti geometrici del corpo. Nelle applicazioni della meccanica quantistica è piú opportuno, però, considerare le trasformazioni di simmetria come trasformazioni delle coordinate che lasciano invariante l'hamiltoniano del sistema dato. È evidente che se il sistema viene sovrapposto da una certa rotazione o riflessione, la corrispondente trasformazione delle coordinate non altera la sua equazione di Schrödinger. Cosí, parleremo

del gruppo di trasformazioni rispetto alle quali è invariante l'equazione di Schrödinger considerata [1]).

Nello studio dei gruppi di simmetria è opportuno far ricorso alla «*teoria generale dei gruppi*», della quale verranno esposti ora i fondamenti. Considereremo dapprima gruppi ciascuno dei quali contiene un numero finito di trasformazioni diverse (i cosiddetti *gruppi finiti*). Ogni trasformazione del gruppo si chiama *elemento del gruppo*.

I gruppi di simmetria godono delle seguenti proprietà evidenti. Ogni gruppo contiene la trasformazione identica E (detta *elemento unità del gruppo*). Gli elementi di un gruppo si possono *moltiplicare* tra loro; per prodotto di due (o piú) trasformazioni si intende il risultato della loro applicazione successiva. È ovvio che il prodotto di due elementi qualsiasi di un gruppo è un elemento dello stesso gruppo. Per la moltiplicazione degli elementi vale la proprietà associativa $(AB)\,C = A\,(BC)$, dove A, B, C sono elementi del gruppo. La proprietà commutativa, però, generalmente non vale; in generale cioè $AB \neq AB$. Ad ogni elemento A del gruppo corrisponde nello stesso gruppo l'elemento *inverso* A^{-1} (trasformazione inversa) tale che $AA^{-1} = E$. In certi casi un elemento può coincidere con il suo inverso, in particolare $E^{-1} = E$. È evidente che gli elementi mutuamente inversi A e A^{-1} commutano.

L'inverso del prodotto di due elementi AB è

$$(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$$

e analogamente per il prodotto di un numero maggiore di elementi; è facile convincersene eseguendo la moltiplicazione e usando la proprietà associativa.

---

[1]) Tale punto di vista consente di considerare non soltanto i gruppi delle rotazioni e delle riflessioni, di cui qui si parla, ma anche altri tipi di trasformazioni che lasciano inalterata l'equazione di Schrödinger. Tali sono le permutazioni delle coordinate di particelle identiche che compongono il dato sistema (molecola o atomo). L'insieme di tutte le permutazioni possibili di particelle identiche in un dato sistema si chiama *gruppo delle permutazioni* (abbiamo già avuto a che fare con esse nel § 63). Le proprietà generali dei gruppi, esposte piú avanti, riguardano anche i gruppi delle permutazioni; non ci occuperemo qui di uno studio piú dettagliato di questo tipo di gruppi.

A proposito delle notazioni usate in questo capitolo occorre fare la seguente osservazione. Le trasformazioni di simmetria rappresentano, di fatto, gli stessi operatori con cui abbiamo sempre a che fare in questo libro, e bisognerebbe quindi indicarli con lettere munite di accento circonflesso. Non lo faremo però prendendo atto delle notazioni universalmente accettate e tenendo anche conto del fatto che in questo capitolo ciò non può causare malintesi. Per la stessa ragione, per indicare la trasformazione identica, usiamo il simbolo universalmente adottato E e non 1, che corrisponderebbe alle notazioni usate negli altri capitoli. Infine, l'operatore di inversione è indicato in questo capitolo con il simbolo I in luogo del simbolo P usato nel § 30 e adottato nella letteratura moderna di meccanica quantistica.

Se tutti gli elementi di un gruppo commutano tale gruppo si chiama *abeliano*. I *gruppi* detti *ciclici* sono un caso particolare dei gruppi abeliani. Per gruppo ciclico si intende un gruppo i cui elementi si possono ottenere elevandone uno di essi alle potenze successive, cioè un gruppo costituito dagli elementi

$$A,\ A^2,\ A^3,\ \ldots\ A^n = E,$$

dove n è un numero intero.

Sia $\boldsymbol{G}$ un gruppo[1]). Se in questo gruppo si può individuare un insieme di elementi $\boldsymbol{H}$ tale da costituire esso stesso un gruppo, $\boldsymbol{H}$ si chiama *sottogruppo* di $\boldsymbol{G}$. Uno stesso elemento di un gruppo può appartenere a diversi suoi sottogruppi.

Prendendo un elemento A qualsiasi di un gruppo ed elevandolo alle potenze successive, otteniamo infine l'elemento unità (poiché il numero totale di elementi nel gruppo è finito). Se n è l'intero positivo minimo per cui $A^n = E$, allora n è detto *ordine dell'elemento* A, e l'insieme di elementi $A,\ A^2,\ \ldots,\ A^n = E$ *periodo* di A. Il periodo si denota con $\{A\}$; esso stesso costituisce un gruppo, cioè un sottogruppo del gruppo iniziale, anzi un sottogruppo ciclico.

Per verificare se un dato insieme di elementi di un gruppo è un suo sottogruppo, è sufficiente convincersi che moltiplicando due elementi qualsiasi si ottiene un elemento appartenente a questo insieme. Infatti, insieme ad ogni elemento A ci saranno anche tutte le sue potenze, compreso il numero A^{n-1} (n è l'ordine dell'elemento) che funge da inverso (poiché $A^{n-1}A = A^n = E$); vi sarà evidentemente anche l'elemento unità.

Il numero totale di elementi del gruppo si chiama *ordine* del gruppo. È facile vedere che l'ordine di un sottogruppo è un divisore dell'ordine del gruppo. A questo scopo consideriamo un sottogruppo $\boldsymbol{H}$ del gruppo $\boldsymbol{G}$ e supponiamo che G_1 sia un elemento del gruppo $\boldsymbol{G}$ non appartenente ad $\boldsymbol{H}$. Moltiplicando tutti gli elementi di $\boldsymbol{H}$ per G_1 (per esempio, a destra), otteniamo un insieme (o, come si dice anche, un complesso) di elementi che si indica con $\boldsymbol{H}G_1$. Tutti gli elementi di questo complesso appartengono, evidentemente, al gruppo $\boldsymbol{G}$. Ma nessuno di essi appartiene ad $\boldsymbol{H}$; infatti, se per due elementi qualsiasi H_a, H_b appartenenti ad $\boldsymbol{H}$ si avesse $H_aG_1 = H_b$, seguirebbe $G_1 = H_a^{-1}H_b$, cioè G_1 apparterrebbe anche al sottogruppo $\boldsymbol{H}$, contrariamente alla nostra ipotesi. Si può mostrare analogamente che se G_2 è un elemento del gruppo $\boldsymbol{G}$ non appartenente né ad $\boldsymbol{H}$ né ad $\boldsymbol{H}G_1$, allora tutti gli elementi del complesso $\boldsymbol{H}G_2$ non appartengono né ad $\boldsymbol{H}$ né ad $\boldsymbol{H}G_1$. Procedendo in questo modo, noi esauriremo alla fine tutto il complesso di elementi del gruppo finito $\boldsymbol{G}$. Cosí,

---

[1]) Indicheremo simbolicamente i gruppi con lettere in corsivo grassetto.

tutti gli elementi risulteranno divisi in insiemi (detti *laterali* di $\boldsymbol{H}$ in $\boldsymbol{G}$)

$$\boldsymbol{H},\ \boldsymbol{H}G_1,\ \boldsymbol{H}G_2,\ \ldots,\ \boldsymbol{H}G_m,$$

ciascuno dei quali contiene h elementi, dove h è l'ordine del sottogruppo $\boldsymbol{H}$. Ne segue che l'ordine del gruppo G è $g = hm$, ciò che prova la nostra affermazione. Il numero intero $m = g/h$ si chiama *indice* del sottogruppo $\boldsymbol{H}$ del gruppo $\boldsymbol{G}$.

Se l'ordine di un gruppo è un numero primo, da quanto dimostrato segue che tale gruppo non possiede alcun sottogruppo (all'infuori di E e del gruppo stesso). È valido anche l'inverso: per ogni gruppo privo di sottogruppi il suo ordine è necessariamente un numero primo e deve essere per ciò stesso ciclico (in caso contrario, esso avrebbe elementi il cui periodo costituirebbe un sottogruppo).

Introduciamo ora il concetto importante di *elementi coniugati*. Due elementi A e B sono detti coniugati l'uno con l'altro se

$$A = CBC^{-1},$$

dove anche C è un elemento del gruppo (moltiplicando l'uguaglianza scritta a destra per C e a sinistra per C^{-1}, otteniamo l'uguaglianza inversa $B = C^{-1}AC$). La proprietà sostanziale della coniugazione è che se A è coniugato con B e B con C, allora A è coniugato con C; infatti, dato $B = P^{-1}AP$, $C = Q^{-1}BQ$ (dove P, Q sono elementi gruppo) segue che $C = (PQ)^{-1}A\,(PQ)$. Per questa ragione, si può parlare di un insieme di elementi del gruppo coniugati fra loro. Tali insiemi si chiamano *classi di elementi coniugati*, o semplicemente classi del gruppo. Ogni classe è determinata completamente da un suo elemento A; infatti, dato A, si ottiene tutta la classe formando i prodotti GAG^{-1}, dove G varia su tutto il gruppo (ogni elemento della classe si può ovviamente ottenere anche piú volte). In tal modo, possiamo suddividere l'intero gruppo in classi; ogni elemento del gruppo può, evidentemente, appartenere a una sola classe. L'elemento unità del gruppo costituisce una classe da solo, perché per ogni elemento del gruppo si ha $GEG^{-1} = E$. Se il gruppo è abeliano, lo stesso vale per ogni suo elemento; infatti poiché tutti gli elementi di tale gruppo, per definizione, commutano fra loro, ogni elemento è coniugato solo con sé e costituisce una classe da solo. Sottolineiamo che una classe del gruppo (non coincidente con E) non costituisce un suo sottogruppo; questo si vede già dal fatto che essa non contiene l'elemento unità.

Tutti gli elementi di una stessa classe hanno lo stesso ordine. Infatti, se n è l'ordine dell'elemento A (cosicché $A^n = E$), per il suo coniugato $B = CAC^{-1}$ si ha $(CAC^{-1})^n = CA^nC^{-1} = E$.

Sia $\boldsymbol{H}$ un sottogruppo di $\boldsymbol{G}$ e G_1 un elemento di $\boldsymbol{G}$ non appartenente ad $\boldsymbol{H}$. È facile convincersi che l'insieme di elementi $G_1\boldsymbol{H}G_1^{-1}$ soddisfa tutte le proprietà richieste ad un gruppo, cioè è esso stesso

un sottogruppo del gruppo G. I sottogruppi H e $G_1HG_1^{-1}$ si dicono coniugati; ogni elemento di uno di essi è coniugato con uno degli elementi dell'altro. Facendo variare G_1, otteniamo una serie di sottogruppi coniugati che possono risultare parzialmente coincidenti l'uno con l'altro. Può avvenire che tutti i sottogruppi coniugati con H coincidano con H. In questo caso H si chiama *divisore normale* (o *sottogruppo invariante*) del gruppo G. Cosí, per esempio, ogni sottogruppo di un gruppo abeliano è, evidentemente, un divisore normale del gruppo.

Consideriamo il gruppo A con n elementi A, A', A'',. . . e il gruppo B con m elementi B, B', B'', . . . e supponiamo che tutti gli elementi di A (tranne l'elemento unità E) siano diversi dagli elementi di B e commutino con essi. Se moltiplichiamo ogni elemento del gruppo A per ogni elemento di B, otteniamo un insieme di nm elementi che costituiscono essi stessi un gruppo. Infatti, per due elementi qualsiasi di questo insieme abbiamo $AB \cdot A'B' = AA' \cdot BB' = A''B''$, cioè otteniamo ancora un elemento dello stesso insieme. Il gruppo ottenuto dell'ordine nm si indica con $A \times B$ e si chiama *prodotto diretto* dei gruppi A e B.

Infine, introduciamo il concetto di *isomorfismo* di gruppi. Due gruppi A e B dello stesso ordine sono detti isomorfi se fra loro elementi si può stabilire una corrispondenza biunivoca tale che se ad A corrisponde l'elemento B e ad A' l'elemento B', allora ad $A'' = AA'$ corrisponde l'elemento $B'' = BB'$. Due tali gruppi, considerati in modo astratto, posseggono evidentemente proprietà identiche, benché sia diverso il significato concreto dei loro elementi.

§ 93. *Gruppi puntuali*

Le trasformazioni, che concorrono a formare il gruppo di simmetria di un corpo di dimensioni finite (in particolare, di una molecola), devono essere tali che almeno un punto del corpo resti fisso quando si esegue una qualsiasi di queste trasformazioni. In altre parole, tutti gli assi e i piani di simmetria della molecola devono avere almeno un punto di intersezione comune. Infatti, due rotazioni successive intorno a due assi non intersecantisi o la riflessione in due piani non intersecantisi portano il corpo a uno spostamento traslazionale, per effetto del quale il corpo non può evidentemente sovrapporsi a se stesso. I gruppi di simmetria con questa proprietà si chiamano *gruppi puntuali*.

Prima di passare alla costruzione dei tipi possibili di gruppi puntuali, esponiamo un modo geometrico semplice che consente facilmente di separare gli elementi di un gruppo in classi. Sia Oa un certo asse, e supponiamo che l'elemento A del gruppo sia una rotazione di angolo determinato intorno a questo asse. Sia poi G una trasformazione dello stesso gruppo (rotazione o riflessione)

che, applicata all'asse stesso Oa, lo porta nella posizione Ob. Mostriamo che l'elemento $B = GAG^{-1}$ corrisponde allora alla rotazione intorno all'asse Ob di angolo uguale a quello di A. Infatti, consideriamo l'azione della trasformazione GAG^{-1} sull'asse stesso Ob. La trasformazione G^{-1}, inversa di G, riconduce l'asse Ob nella posizione Oa, cosicché la rotazione A che segue lo lascia nella stessa posizione; infine, G lo riconduce nella sua posizione iniziale. In tal modo, l'asse Ob si trova alla fine al suo posto, cosicché B è una rotazione attorno a questo asse. Poiché A e B appartengono alla stessa classe, l'ordine di questi elementi deve essere lo stesso; questo significa che essi corrispondono ad una rotazione di angolo uguale.

Siamo giunti quindi al risultato che due rotazioni di angolo uguale appartengono a una stessa classe se fra gli elementi del gruppo vi è una trasformazione che permette di far coincidere un asse di rotazione con l'altro. Si può mostrare esattamente allo stesso modo che anche due riflessioni in differenti piani appartengono a una stessa classe se c'è una trasformazione del gruppo che porta un piano a coincidere con l'altro. Gli assi o i piani di simmetria le cui direzioni possono coincidere si chiamano *equivalenti*.

Occorre fare alcune osservazioni supplementari per il caso in cui le due rotazioni sono operate attorno ad uno stesso asse. L'elemento inverso della rotazione C_n^k ($k = 1, 2, \ldots, n - 1$) attorno ad un asse di simmetria d'ordine n l'elemento $C_n^{-k} = C_n^{n-k}$, vale a dire una rotazione di angolo $(n - k)(2\pi/n)$ nella stessa direzione o, ciò che è lo stesso, di angolo $2k\pi/n$ nella direzione opposta. Se le trasformazioni del gruppo contengono la rotazione di angolo π attorno ad un asse perpendicolare (tale rotazione inverte la direzione dell'asse considerato), allora, conformemente alla regola generale dimostrata, le rotazioni C_n^k e C_n^{-k} appartengono a una stessa classe. Anche la riflessione σ_h in un piano perpendicolare all'asse ne inverte la direzione; tuttavia, è da tener presente che la riflessione inverte anche la direzione della rotazione. Quindi l'esistenza di σ_h non rende C_n^k e C_m^{-k} degli elementi coniugati. Quanto alla riflessione σ_v in un piano passante per l'asse, essa non cambia la direzione dell'asse, ma cambia la direzione della rotazione e, di conseguenza, $C_n^{-k} = \sigma_v C_n^k \sigma_v$, cosicché in presenza di un tale piano di simmetria C_n^k e C_n^{-k} appartengono a una stessa classe. Se le rotazioni di angolo uguale attorno ad un asse nelle direzioni opposte sono coniugate, questo asse si chiama *bilaterale*.

La determinazione delle classi di un gruppo puntuale è spesso facilitata dalla regola seguente. Sia G un certo gruppo non contenente l'inversione I, e C_i un gruppo di due elementi: I ed E. Allora il prodotto diretto $G \times C_i$ è un gruppo contenente il doppio di elementi rispetto a G; la metà di essi coincide con gli elementi di G, mentre gli altri si ottengono moltiplicando questi ultimi per I. Poiché I commuta con qualsiasi altra trasformazione del gruppo puntuale,

è chiaro che il gruppo $G \times C_i$ contiene il doppio di classi rispetto a G; a ogni classe A del gruppo G corrispondono due classi nel gruppo $G \times C_i$: A e AI. In particolare, l'inversione I costituisce sempre una classe da sola.

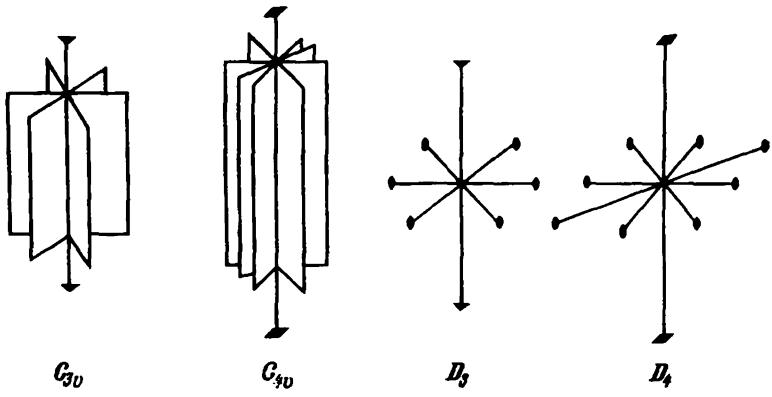


Fig. 34

Veniamo ora ad elencare tutti i gruppi puntuali possibili; li costruiremo partendo dai piú semplici ed aggiungendo nuovi elementi di simmetria. Indicheremo i gruppi puntuali con lettere latine in grassetto munite di indici corrispondenti.

I. Gruppi $\boldsymbol{C}_n$

Il tipo piú semplice di simmetria contiene un solo asse di simmetria di ordine n. $\boldsymbol{C}_n$ è il gruppo delle rotazioni attorno ad un asse di simmetria di ordine n. Questo gruppo è evidentemente ciclico. Ciascuno dei suoi n elementi costituisce una classe da solo. Il gruppo $\boldsymbol{C}_1$ contiene solo la trasformazione identica E e corrisponde a un'assenza totale di simmetria.

II. Gruppi $\boldsymbol{S}_{2n}$

È il gruppo delle rotazioni attorno ad un asse di roto-riflessione di ordine pari $2n$. Esso contiene $2n$ elementi ed è, evidentemente, ciclico. In particolare, il gruppo $\boldsymbol{S}_2$ contiene in tutto due elementi: E e I; questo gruppo si indica anche con $\boldsymbol{C}_i$. Notiamo anche che se l'ordine del gruppo è un numero del tipo $2n = 4p + 2$, allora fra i suoi elementi c'è l'inversione; è evidente che $(S_{4p+2})^{2p+1} = C_2\sigma_h = I$. Tale gruppo può essere scritto sotto forma del prodotto diretto: $\boldsymbol{S}_{4p+2} = \boldsymbol{C}_{2p+1} \times \boldsymbol{C}_i$; lo si indica anche con $\boldsymbol{C}_{2p+1,\,i}$.

III. Gruppi C_{nh}

Questi gruppi si ottengono aggiungendo ad un asse di simmetria di ordine n un piano di simmetria perpendicolare a questo asse. Il gruppo C_{nh} contiene $2n$ elementi: n rotazioni del gruppo C_n ed n trasformazioni di roto-riflessione $C_n^k\sigma_n$ ($k = 1, 2, \ldots, n$) (compresa la riflessione $C_n^n\sigma_h = \sigma_h$). Tutti gli elementi del gruppo commutano, cioè il gruppo è abeliano; il numero di classi è uguale al numero di elementi. Se n è pari ($n = 2p$), il gruppo ha un centro di simmetria (poiché $C_{2p}^p\sigma_h = C_2\sigma_h = I$). Il gruppo elementare C_{1h} contiene in tutto due elementi: E e σ_h; esso si indica anche con C_s.

IV. Gruppi C_{nv}

Aggiungendo ad un asse di simmetria di ordine n un piano di simmetria passante per questo asse, si ottengono ancora ($n - 1$) piani intersecantisi lungo l'asse formando un angolo π/n (questo segue direttamente dal teorema geometrico (91,7))[1]. Il gruppo ottenuto C_{nv} contiene quindi $2n$ elementi: n rotazioni attorno all'asse di ordine n ed n riflessioni σ_v in piani verticali.
Nella fig. 34 sono rappresentati a titolo di esempio i sistemi di assi e di piani di simmetria dei gruppi C_{3v} e C_{4v}.

Per determinare le classi, osserviamo che, grazie alla presenza dei piani di simmetria assiale, l'asse è bilaterale. La suddivisione effettiva degli elementi in classi è differente a seconda che n è pari o dispari.

Se n è dispari ($n = 2p + 1$), le rotazioni successive C_{2p+1} fanno coincidere successivamente ogni piano con gli altri $2p$ piani, cosicché tutti i piani di simmetria sono equivalenti e le riflessioni in questi piani appartengono a una stessa classe. Fra le rotazioni intorno all'asse ci sono $2p$ operazioni, differenti dalla trasformazione identica, che sono coniugate a due a due e formano p classi con due elementi ciascuna (C_{2p+1}^k e C_{2p+1}^{-k}, $k = 1, 2, \ldots, p$); inoltre, E costituisce una classe da solo. In tal modo, ci sono in tutto $p + 2$ classi.

Se n è pari ($n = 2p$), allora con rotazioni successive C_{2p} si può far coincidere i piani solo alternativamente; due piani successivi non si possono sovrapporre. In tal modo, ci sono due combinazioni di p piani equivalenti e, rispettivamente, due classi con p elementi (riflessioni) ciascuna. Per quanto riguarda le rotazioni intorno

---

[1]) In un gruppo finito non vi possono essere due piani di simmetria intersecantisi che formano un angolo che non sia uguale a una frazione razionale di 2π. L'esistenza di tali piani comporterebbe un numero infinito di altri piani di simmetria intersecantisi lungo una stessa retta e ottenuti con un'infinità di riflessioni di un piano in un altro. In altre parole, la presenza di due piani di questo genere conduce immediatamente alla simmetria assiale completa.

all'asse, $C_{2p}^{2p} = E$ e $C_{2p}^{p} = C_2$ costituiscono ciascuna una classe, e le altre $2p - 2$ rotazioni sono coniugate a due a due e formano ancora $p - 1$ classi con due elementi ciascuna. Il gruppo $\boldsymbol{C}_{2p,v}$ ha quindi in tutto $p + 3$ classi.

V. Gruppi $\boldsymbol{D}_n$

Se a un asse di simmetria di ordine n viene aggiunto un asse perpendicolare del secondo ordine, si ottengono ancora $(n - 1)$ assi di questo genere, cosicché si avranno in tutto n assi orizzontali del secondo ordine intersecantisi secondo un angolo π/n. Il gruppo $\boldsymbol{D}_n$ cosí ottenuto contiene $2n$ elementi: n rotazioni attorno all'asse di ordine n ed n rotazioni di angolo π attorno agli assi orizzontali (conveniamo di indicare quest'ultime con U_2, riservando la notazione C_2 per la rotazione di angolo π attorno all'asse verticale). Nella fig. 34 sono rappresentati a titolo di esempio i sistemi di assi dei gruppi $\boldsymbol{D}_3$ e $\boldsymbol{D}_4$.

Analogamente al caso precedente, possiamo convincerci che l'asse di ordine n è bilaterale e che gli assi orizzontali del secondo ordine sono tutti equivalenti se n è dispari, o formano due combinazioni non equivalenti se n è pari. Quindi, il gruppo $\boldsymbol{D}_{2p}$ ha le seguenti $p + 3$ classi: E, 2 classi con p rotazioni U_2 ciascuna, la rotazione C_2 e $(p - 1)$ classi con due rotazioni attorno all'asse verticale. Il gruppo $\boldsymbol{D}_{2p+1}$ ha invece $p + 2$ classi: E, $2p + 1$ rotazioni U_2 e p classi con due rotazioni attorno all'asse verticale.

Un caso particolare importante è quello del gruppo $\boldsymbol{D}_2$. Il suo sistema di assi è costituito da tre assi mutuamente perpendicolari del secondo ordine. Questo gruppo si indica anche con $\boldsymbol{V}$.

VI. Gruppi $\boldsymbol{D}_{nh}$

Se al sistema di assi del gruppo $\boldsymbol{D}_n$ viene aggiunto un piano di simmetria orizzontale passante per n assi del secondo ordine, si ottengono automaticamente n piani verticali ciascuno dei quali passa per un asse verticale e per uno degli assi orizzontali. Il gruppo $\boldsymbol{D}_{nh}$ che si ottiene allora contiene $4n$ elementi; oltre a $2n$ elementi del gruppo $\boldsymbol{D}_n$, di esso fanno parte ancora n riflessioni σ_v ed n trasformazioni di roto-riflessione $C_n^k\sigma_h$. Nella fig. 35 è rappresentato il sistema di assi e di piani del gruppo $\boldsymbol{D}_{3h}$.

La riflessione σ_h commuta con tutti gli altri elementi del gruppo; si può quindi scrivere $\boldsymbol{D}_{nh}$ sotto forma del prodotto diretto $D_{nh} = D_n \times \boldsymbol{C}_s$, dove $\boldsymbol{C}_s$ è il gruppo dei due elementi E e σ_h. Per n pari, fra gli elementi del gruppo c'è l'inversione, e si può scrivere anche $\boldsymbol{D}_{2p,h} = \boldsymbol{D}_{2p} \times \boldsymbol{C}_i$.

Ne segue che il numero di classi nel gruppo $\boldsymbol{D}_{nh}$ è uguale al doppio del numero di classi nel gruppo $\boldsymbol{D}_n$. La metà di esse coincide con le classi del gruppo $\boldsymbol{D}_n$ (rotazioni attorno agli assi) e le altre

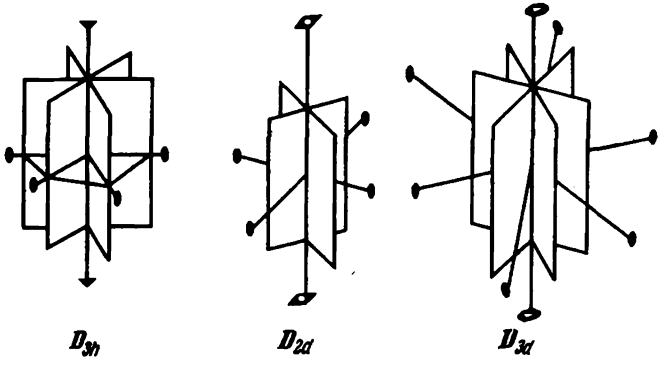


Fig. 35

si ottengono da esse moltiplicando per σ_h. Le riflessioni σ_v nei piani verticali appartengono tutte a una stessa classe (se n è dispari) o costituiscono due classi (se n è pari). Le trasformazioni di roto-riflessione $\sigma_h C_n^k$ e $\sigma_h C_n^{-k}$ sono coniugate a coppia.

VII. Gruppi $\boldsymbol{D}_{nd}$

Esiste ancora un altro modo di aggiungere piani di simmetria al sistema di assi del gruppo $\boldsymbol{D}_n$. È precisamente si tratta dei piani verticali bisecanti l'angolo formato da due assi orizzontali contigui del secondo ordine. Aggiungere un tale piano comporta la comparsa di altri $(n - 1)$ piani. Il sistema di assi e di piani di simmetria ottenuto determina il gruppo $\boldsymbol{D}_{nd}$ (nella fig. 35 sono rappresentati gli assi ed i piani dei gruppi $\boldsymbol{D}_{2d}$ e $\boldsymbol{D}_{3d}$).

Il gruppo $\boldsymbol{D}_{nd}$ contiene $4n$ elementi. Ai $2n$ elementi del gruppo $\boldsymbol{D}_n$ si aggiungono n riflessioni nei piani verticali (indicati con σ_d: piani « diagonali ») ed n trasformazioni della forma $G = U_2\sigma_d$. Per chiarire il carattere di quest'ultime, osserviamo che la rotazione U_2 si può scrivere, secondo la (91,6), nella forma $U_2 = \sigma_h\sigma_v$, dove σ_v è la riflessione nel piano verticale passante per il dato asse del secondo ordine; allora $G = \sigma_h\sigma_v\sigma_d$ (è ovvio che le trasformazioni σ_v, σ_h come tali non figurano fra gli elementi del gruppo). Poiché i piani di riflessione σ_v e σ_d si intersecano lungo un asse di ordine n formando l'angolo $(\pi/2n)(2k + 1)$, dove $k = 1, \ldots, (n - 1)$ (poiché l'angolo fra i piani contigui è qui uguale a $\pi/2n$), allora,

secondo la (91,6), abbiamo $\sigma_v\sigma_d = C_n^{2k+1}$. Troviamo cosí che $G = \sigma_h C_{2n}^{2k+1} = S_{2n}^{2k+1}$, cioè questi elementi rappresentano trasformazioni di roto-riflessione attorno all'asse verticale, che risulta quindi non un semplice asse di simmetria di ordine n, bensí, un asse di roto-riflessione di ordine $2n$.

I piani diagonali riflettono l'uno nell'altro due assi binari orizzontali contigui; quindi nei gruppi considerati tutti gli assi binari sono equivalenti (sia per n pari che per n dispari). Analogamente, sono equivalenti tutti i piani diagonali. Le trasformazioni di roto-riflessione S_n^{2k+1} ed S_n^{-2k-1} sono coniugate a coppie [1]).

Applicando queste considerazioni al gruppo $\boldsymbol{D}_{2p,d}$, troviamo che esso contiene le seguenti $2p + 3$ classi: E, la rotazione C_2 attorno all'asse di ordine n, $(p - 1)$ classi con due rotazioni coniugate attorno allo stesso asse, una classe di $2p$ rotazioni U_2, una classe di $2p$ riflessioni σ_d e p classi con due trasformazioni di roto-riflessione ciascuna.

Per n dispari $(n = 2p + 1)$, fra gli elementi del gruppo c'è l'inversione (ciò risulta dal fatto che uno degli assi orizzontali è allora perpendicolare al piano verticale). Quindi si può scrivere $\boldsymbol{D}_{2p+1,d} = \boldsymbol{D}_{2p+1} \times C_i$, cosicché il gruppo $\boldsymbol{D}_{2p+1,d}$ contiene $2p + 4$ classi che si ottengono direttamente dalle $p + 2$ classi del gruppo $\boldsymbol{D}_{2p+1}$.

VIII. Gruppo $\boldsymbol{T}$ (gruppo del tetraedro)

Il sistema di assi di questo gruppo è il sistema di assi di simmetria del tetraedro. Esso può essere ottenuto aggiungendo al sistema di assi del gruppo $\boldsymbol{V}$ quattro assi obliqui ternari, le rotazioni attorno ai quali trasformano l'uno nell'altro i tre assi binari. È opportuno

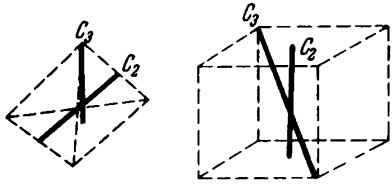


Fig. 36

rappresentare questo sistema di assi identificando i tre assi binari con le perpendicolari abbassate dai centri delle facce opposte del cubo e gli assi ternari con le diagonali spaziali di questo cubo. Nella fig. 36 è rappresentata la disposizione di questi assi nel cubo e nel tetraedro (un asse per ogni tipo).

---

[1]) Si ha, infatti,

$$\sigma_d S_{2n}^{2k+1}\sigma_d = \sigma_d\sigma_h C_{2n}^{2k+1}\sigma_d = \sigma_h\sigma_d C_{2n}^{2k+1}\sigma_d = \sigma_h C_{2n}^{-2k-1} = S_{2n}^{-2k-1}.$$

I tre assi binari sono equivalenti tra loro. Gli assi ternari sono pure equivalenti, poiché si trasformano l'uno nell'altro con rotazioni C_2, ma non sono assi bilaterali. Ne segue che i 12 elementi del gruppo $\boldsymbol{T}$ sono suddivisi in quattro classi: E, tre rotazioni C_2, quattro rotazioni C_3 e quattro rotazioni C_3^2.

IX. Gruppo $\boldsymbol{T}_d$

Questo gruppo contiene tutte le trasformazioni di simmetria del tetraedro. Si può ottenerne il sistema dei suoi assi e dei suoi piani aggiungendo agli assi del gruppo $\boldsymbol{T}$ dei piani di simmetria ciascuno dei quali passa per un asse binario e per due assi ternari. Gli assi binari diventano allora assi di roto-riflessione del quarto ordine (come ciò avviene nel gruppo $\boldsymbol{D}_{2d}$). È comodo rappresentare questo sistema

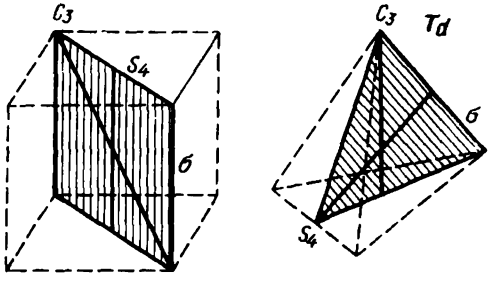


Fig. 37

disegnando i tre assi di roto-riflessione come passanti per i centri delle facce opposte del cubo, i quattro assi ternari come diagonali spaziali, i sei piani di simmetria come passanti per ogni coppia di spigoli opposti (nella fig. 37 è rappresentato un asse e un piano per ogni tipo).

Poiché i piani di simmetria sono verticali rispetto agli assi ternari, questi ultimi sono assi bilaterali. Tutti gli assi e i piani di ciascun tipo sono equivalenti. Quindi, i 24 elementi del gruppo sono suddivisi nelle 5 classi seguenti: E, otto rotazioni C_3 e C_3^2, sei riflessioni nei piani, sei trasformazioni di roto-riflessione S_4 e S_4^3, tre rotazioni $C_2 = S_4^2$.

X. Gruppo $\boldsymbol{T}_h$

Questo gruppo si deduce da $\boldsymbol{T}$ aggiungendo un centro di simmetria: $\boldsymbol{T}_h = \boldsymbol{T} \times \boldsymbol{C}_i$. Come risultato, si ottengono tre piani di simmetria mutuamente perpendicolari passanti per ogni coppia di

assi binari, e gli assi ternari diventano assi di roto-riflessione del sesto ordine (la fig. 38 rappresenta un asse e un piano di questo genere).

Il gruppo contiene 24 elementi suddivisi in 8 classi che si deducono direttamente dalle classi del gruppo T.

XI. Gruppo O (gruppo dell'ottaedro)

Il sistema di assi di questo gruppo è quello degli assi di simmetria del cubo: tre assi del quarto ordine passano per i centri delle facce opposte, quattro assi ternari per i vertici opposti e sei assi binari per i punti di mezzo degli spigoli opposti (fig. 39).

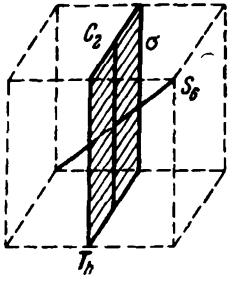


Fig. 38

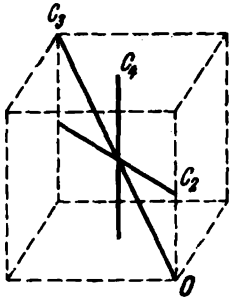


Fig. 39

È facile vedere che tutti gli assi dello stesso ordine sono equivalenti, e ciascuno di essi è bilaterale. Quindi i 24 elementi sono suddivisi nelle 5 classi seguenti: E, otto rotazioni C_3 e C_3^2, sei rotazioni C_4 e C_4^3, tre rotazioni C_4^2 e sei rotazioni C_2.

XII. Gruppo O_h

È il gruppo di tutte le trasformazioni di simmetria del cubo[1]. Esso si deduce aggiungendo al gruppo O un centro di simmetria $O_h = O \times C_i$. Gli assi ternari del gruppo O si trasformano allora in assi di roto-riflessione del sesto ordine (diagonali spaziali del cubo); compaiono inoltre ancora sei piani di simmetria passanti per ciascuna coppia di spigoli opposti e tre piani paralleli ai lati del cubo (fig. 40). Il gruppo contiene 48 elementi ripartiti in 10 classi che si possono dedurre direttamente dalle classi del gruppo O. E precisamente, 5 classi coincidono con le classi del gruppo O e le altre sono: I; otto trasformazioni di roto-riflessione S_6 e S_6^5; sei trasformazioni di roto-riflessione $C_4\sigma_h$, $C_4^3\sigma_h$ attorno agli assi del quarto ordine;

[1]) I gruppi T, T_d, T_h, O, O_h si chiamano gruppi *cubici*.

tre riflessioni σ_h nei piani orizzontali rispetto agli assi del quarto ordine; sei riflessioni σ_v nei piani verticali rispetto a questi assi.

XIII, XIV. Gruppi Y, Y_h (gruppi dell'icosaedro)

Questi gruppi sono realizzati in natura come gruppi di simmetria delle molecole solo in casi straordinari. Limitiamoci quindi a notare qui che Y è un gruppo di 60 rotazioni attorno agli assi di simmetria dell'icosaedro (poliedro a 20 facce triangolari) o del dodecaedro pentagonale (poliedro regolare a 12 facce pentagonali); si hanno allora 6 assi del quinto ordine, 10 del terzo e 15 del secondo. Il gruppo Y_h si deduce aggiungendo un centro di simmetria: $Y_h = Y \times C_i$, e rappresenta il gruppo completo delle trasformazioni di simmetria dei poliedri menzionati.

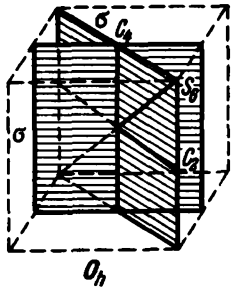


Fig. 40

Con questo sono esauriti tutti i tipi possibili di gruppi puntuali contenenti un numero finito di elementi. Per completare, occorre considerare i gruppi puntuali cosiddetti continui contenenti un numero infinito di elementi. Questo sarà fatto nel § 98.

§ 94. *Rappresentazioni dei gruppi*

Consideriamo un gruppo di simmetria qualunque, e sia ψ_1 una certa funzione monodroma delle coordinate (nello spazio delle configurazioni del sistema fisico dato). Nella trasformazione del sistema di coordinate corrispondente all'elemento G del gruppo, questa funzione si trasforma in un'altra funzione. Applicando successivamente tutte le g trasformazioni del gruppo (g è l'ordine del gruppo), ricaviamo da ψ_1, in generale, g funzioni diverse. Per determinate scelte di ψ_1 alcune di queste funzioni possono, però, risultare linearmente dipendenti. Si ottiene cosí un certo numero f ($f \leqslant g$) di funzioni linearmente indipendenti $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_f$ che si trasformano linearmente l'una nell'altra nelle trasformazioni di simmetria del gruppo considerato. In altre parole, per la trasformazione G ciascuna delle funzioni ψ_i ($s = 1, 2, \ldots, f$) diventa una combinazione lineare della forma

$$\sum_{k=1}^{f} G_{ki}\psi_k,$$

dove G_{ki} sono costanti dipendenti dalla trasformazione G. L'insieme di queste costanti si chiama *matrice di trasformazione*[1]).

In questo contesto è opportuno considerare gli elementi del gruppo G come operatori agenti sulle funzioni ψ_i, cosicché si potrà scrivere

$$\hat{G}\psi_i = \sum_k G_{ki}\psi_k. \tag{94,1}$$

È sempre possibile scegliere le funzioni ψ_i tali che siano mutuamente ortogonali e normalizzate. Allora il concetto di matrice di trasformazione coincide con il concetto di matrice di un operatore nella forma definita nel § 11:

$$G_{ik} = \int \psi_i^* \hat{G}\psi_k \, dq. \tag{94,2}$$

Al prodotto di due elementi G e H del gruppo corrisponde la matrice determinata mediante le matrici di G e H dalla regola ordinaria di moltiplicazione delle matrici (11,12)

$$(GH)_{ik} = \sum_l G_{il}H_{lk}. \tag{94,3}$$

L'insieme delle matrici di tutti gli elementi del gruppo si chiama *rappresentazione* del gruppo. Le funzioni stesse $\psi_1, \ldots, \psi_f$ mediante le quali sono determinate queste matrici costituiscono la *base* della rappresentazione. Il numero f di queste funzioni è la *dimensione* della rappresentazione.

Consideriamo gli integrali $\int \psi_i^* \psi_k \, dq$. Poiché l'integrazione è estesa a tutto lo spazio, è evidente che per qualsiasi rotazione o riflessione del sistema di coordinate i valori degli integrali non variano. In altre parole, le trasformazioni di simmetria non violano l'ortogonalità e la condizione di normalizzazione delle funzioni della base, ciò significa (vedi § 12) che gli operatori $\hat{G}$ sono unitari[2]). Ne consegue che sono parimente unitarie le matrici che determinano gli elementi del gruppo nella rappresentazione in base ortonormale.

Eseguendo sulle funzioni $\psi_1, \ldots, \psi_f$ una trasformazione lineare unitaria

$$\psi_i' = \hat{S}\psi_i, \tag{94,4}$$

---

[1]) Poiché le funzioni ψ_i sono supposte monodrome, a ciascun elemento del gruppo corrisponde una matrice ben determinata.

[2]) Nel nostro ragionamento ha un'importanza essenziale il fatto che gli integrali o sono nulli (per $i \neq k$) o sono diversi da zero a priori (per $i = k$), poiché l'espressione da integrare $|\psi_i|^2$ è positiva.

otteniamo un nuovo sistema di funzioni $\psi'_1, \ldots, \psi'_f$ che saranno anch'esse ortonormali (vedi § 12)[1]. Prendendo come base della rappresentazione le funzioni ψ'_i, avremo una nuova rappresentazione della stessa dimensione. Tali rappresentazioni che si deducono l'una dall'altra per via di una trasformazione lineare delle funzioni della base si chiamano rappresentazioni *equivalenti*; esse non sono, evidentemente, sostanzialmente differenti.

Le matrici delle rappresentazioni equivalenti sono legate fra esse da una semplice relazione: secondo la (12,7), la matrice dell'operatore $\hat{G}$ nella nuova rappresentazione è uguale alla matrice dell'operatore

$$\hat{G}' = \hat{S}^{-1}\hat{G}\hat{S} \tag{94,5}$$

nella vecchia rappresentazione.

La somma degli elementi diagonali (cioè la traccia) della matrice che rappresenta l'elemento G del gruppo, è detta *carattere* della matrice; indicheremo i caratteri con $\chi(G)$. Un fatto di particolare importanza è che i caratteri delle matrici delle rappresentazioni equivalenti coincidono (vedi la (12,11)). Questa circostanza rende estremamente importante la descrizione della rappresentazione di un gruppo mediante l'assegnazione dei suoi caratteri; essa permette di distinguere immediatamente le rappresentazioni sostanzialmente diverse dalle rappresentazioni equivalenti. In seguito, noi chiameremo diverse soltanto le rappresentazioni non equivalenti.

Se con S si intende nella (94,5) un elemento del gruppo che lega gli elementi coniugati G e G', si arriva al risultato che, in ogni rappresentazione data del gruppo, i caratteri delle matrici che rappresentano gli elementi di una stessa classe sono uguali.

All'elemento unitario E del gruppo corrisponde la trasformazione identica. Quindi la matrice che la determina è diagonale in ogni rappresentazione, e gli elementi diagonali sono uguali all'unità. Il carattere $\chi(E)$ è quindi uguale semplicemente alla dimensione della rappresentazione

$$\chi(E) = f. \tag{94,6}$$

Consideriamo una certa rappresentazione di dimensione f. Può avvenire che in seguito ad una trasformazione lineare appropriata (94,4) le funzioni della base si separino in insiemi di $f_1, f_2, \ldots$ funzioni $(f_1 + f_2 + \ldots = f)$ in modo tale che sotto l'azione di tutti gli elementi del gruppo le funzioni di ogni insieme si trasformano esclusivamente tra loro, senza coinvolgere le funzioni di altri insiemi. Si dice allora che la rappresentazione data è *riducibile*.

---

[1]) Ricordiamo (vedi la (12,12)) che, essendo le trasformazioni unitarie, la somma dei quadrati dei moduli delle funzioni di base è invariante.

Se invece il numero delle funzioni di base, che si trasformano tra di loro, non può essere diminuito mediante alcuna trasformazione lineare, la rappresentazione realizzata con queste funzioni è detta *irriducibile*. Ogni rappresentazione riducibile può essere decomposta in rappresentazioni irriducibili. Ciò significa che, con una trasformazione lineare appropriata, le funzioni di base si suddividono in piú insiemi ciascuno dei quali, sotto l'azione degli elementi del gruppo, si trasforma secondo una rappresentazione irriducibile. Può anche accadere che insiemi diversi si trasformino secondo una stessa rappresentazione irriducibile; si dice allora che questa rappresentazione irriducibile è contenuta piú volte nella rappresentazione riducibile.

Le rappresentazioni irriducibili rappresentano una caratteristica fondamentale del gruppo e hanno una parte essenziale in tutte le applicazioni della teoria dei gruppi nella meccanica quantistica. Diamo le proprietà principali delle rappresentazioni irriducibili[1]).

Si può mostrare che il numero di rappresentazioni irriducibili diverse di un gruppo è uguale al numero r delle classi del gruppo. Indicheremo con indici superiori i caratteri delle diverse rappresentazioni irriducibili; i caratteri delle matrici dell'elemento G nelle diverse rappresentazioni si scrivono $\chi^{(1)}(G)$, $\chi^{(2)}(G)$, . . ., $\chi^{(r)}(G)$.

Gli elementi di matrice delle rappresentazioni irriducibili soddisfano delle relazioni di ortogonalità. Prima di tutto, per due rappresentazioni irriducibili diverse valgono le relazioni

$$\sum_G G_{ik}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\beta)*} = 0, \tag{94,7}$$

dove $\alpha \neq \beta$ distingue due rappresentazioni irriducibili, e la somma è estesa a tutti gli elementi del gruppo. Per ogni singola rappresentazione irriducibile valgono le relazioni

$$\sum_G G_{ik}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\alpha)*} = \frac{g}{f\alpha} \delta_{il}\delta_{km}, \tag{94,8}$$

cioè sono diverse da zero soltanto le somme dei quadrati dei moduli degli elementi di matrice

$$\sum_G |G_{ik}^{(\alpha)}|^2 = \frac{g}{f\alpha}.$$

Le relazioni (94,7) e (94,8) si possono scrivere nella forma compatta

$$\sum_G G_{ik}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\beta)*} = \frac{g}{f\alpha} \delta_{\alpha\beta}\delta_{il}\delta_{km}. \tag{94,9}$$

---

[1]) La dimostrazione di queste proprietà si può trovare in ogni corso speciale di teoria dei gruppi, per esempio: Smirnov, *Corso di matematica superiore*, vol. III, parte I, Editori Riuniti-Edizioni Mir, 1976.

In particolare, si può dedurre da qui un'importante relazione di ortogonalità per i caratteri delle rappresentazioni; sommando i due membri dell'uguaglianza (94,9) secondo coppie di indici i, k e l, m, otteniamo

$$\sum_G \chi^{(\alpha)}(G)\,\chi^{(\beta)}(G)^* = g\delta_{\alpha\beta}. \tag{94,10}$$

Per $\alpha = \beta$, abbiamo

$$\sum_G |\chi^{(\alpha)}(G)|^2 = g$$

cioè la somma dei quadrati dei moduli dei caratteri della rappresentazione irriducibile è uguale all'ordine del gruppo. Osserviamo che si può usare questa relazione come criterio di irriducibilità della rappresentazione: per una rappresentazione riducibile questa somma è in ogni caso superiore a g (e precisamente, è uguale a ng, dove n è il numero di rappresentazioni irriducibili contenute in questa rappresentazione).

Dalla (94,10) risulta anche che l'uguaglianza dei caratteri di due rappresentazioni irriducibili è non solo una condizione necessaria, ma ancora una condizione sufficiente della loro equivalenza.

Poiché i caratteri relativi agli elementi della stessa classe sono uguali, nella somma (94,10) ci sono in realtà soltanto r termini indipendenti, e si può riscriverla nella forma

$$\sum_C g_C\chi^{(\alpha)}(C)\,\chi^{(\beta)}(C)^* = g\delta_{\alpha\beta}, \tag{94,11}$$

dove la somma è estesa alle r classi del gruppo (indicate convenzionalmente con C), e g_C è il numero di elementi nella classe C.

Dato che il numero delle rappresentazioni irriducibili coincide con il numero di classi, le grandezze $f_{\alpha C} = \sqrt{g_C/g}\,\chi^{(\alpha)}(C)$ formano una matrice quadrata con r^2 grandezze.

Dalle relazioni di ortogonalità rispetto al primo indice ($\sum_C f_{\alpha C} f^*_{\beta C} = \delta_{\alpha\beta}$) seguono allora automaticamente le relazioni di ortogonalità rispetto al secondo indice: $\sum_\alpha f_{\alpha C} f^*_{\alpha C'} = \delta_{CC'}$. Di conseguenza, accanto alla (94,11), valgono le formule

$$\sum_\alpha \chi^{(\alpha)}(C)\,\chi^{(\alpha)}(C')^* = \frac{g}{g_C}\,\delta_{CC'}. \tag{94,12}$$

Fra le rappresentazioni irriducibili di ogni gruppo ce n'è sempre una banale, realizzata da una sola funzione di base, invariante rispetto a tutte le trasformazioni del gruppo. Questa rappresentazione unidimensionale si dice *unità*: in essa tutti i caratteri sono uguali all'unità.

Facciamo infine qualche osservazione sulle rappresentazioni irriducibili di un gruppo che è il prodotto diretto di due altri gruppi (non confondere con il prodotto diretto di due rappresentazioni di uno stesso gruppo!). Se le funzioni $\psi_i^{(\alpha)}$ realizzano la rappresentazione irriducibile del gruppo $\boldsymbol{A}$ e le funzioni $\psi_k^{(\beta)}$ realizzano quella del gruppo $\boldsymbol{B}$, i prodotti $\psi_k^{(\beta)}\ \psi_i^{(\alpha)}$ saranno allora la base della rappresentazione di dimensione $f_\alpha f_\beta$ del gruppo $\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}$, essendo questa rappresentazione irriducibile. I caratteri di questa rappresentazione si ottengono moltiplicando i caratteri corrispondenti delle rappresentazioni iniziali (cfr. deduzione della formula (94,21)); all'elemento $C = AB$ del gruppo $\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}$ corrisponde il carattere

$$\chi(C) = \chi^{(\alpha)}(A)\,\chi^{(\beta)}(B). \qquad (94,24)$$

Moltiplicando cosí fra loro tutte le rappresentazioni irriducibili dei gruppi $\boldsymbol{A}$ e $\boldsymbol{B}$, otterremo tutte le rappresentazioni irriducibili del gruppo $\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}$.

§ 95. *Rappresentazioni irriducibili dei gruppi puntuali*

Passiamo ora alla determinazione concreta delle rappresentazioni irriducibili dei gruppi puntuali. La maggior parte delle molecole posseggono solo gli assi di simmetria del secondo, terzo, quarto e sesto ordine. Non considereremo perciò i gruppi dell'icosaedro $\boldsymbol{Y}$, $\boldsymbol{Y}_h$; considereremo i gruppi $\boldsymbol{C}_n$, $\boldsymbol{C}_{nh}$, $\boldsymbol{C}_{nv}$, $\boldsymbol{D}_n$, $\boldsymbol{D}_{nh}$ soltanto con i valori $n = 1, 2, 3, 4, 6$, e i gruppi $\boldsymbol{S}_{2n}$, $\boldsymbol{D}_{nd}$ con i valori $n = 1, 2, 3$.

I caratteri delle rappresentazioni di questi gruppi sono dati nella tabella 7. I gruppi isomorfi che hanno rappresentazioni identiche sono dati in una stessa tabella. I numeri che precedono i simboli degli elementi del gruppo nelle prime righe sono i numeri degli elementi delle classi corrispondenti (vedi § 93). Nelle prime colonne sono indicati i simboli convenzionali usati per le rappresentazioni. Le rappresentazioni unidimensionali sono indicate con A, B, quelle bidimensionali con E, quelle tridimensionali con F (non confondere la notazione E per la rappresentazione bidimensionale con la notazione E dell'elemento unità del gruppo!)[1]. Le funzioni di base delle rappresentazioni A sono simmetriche e quelle delle rappresentazioni B antisimmetriche rispetto alle rotazioni attorno all'asse principale di ordine n. Le funzioni con diversa simmetria rispetto alla riflessione σ_h si differenziano per il numero di apici (uno o due), e gli indici g ed u determinano la simmetria rispetto all'inversione. Accanto alle notazioni delle rappresentazioni, si indica con x, y, z

[1]) La ragione per cui due rappresentazioni unidimensionali complesse coniugate sono indicate come una rappresentazione bidimensionale sarà precisata nel § 96.

la somma dei quadrati delle dimensioni delle rappresentazioni irriducibili del gruppo è uguale al suo ordine[1]). Ne segue, in particolare, che nei gruppi abeliani (dove $r = g$) tutte le rappresentazioni irriducibili sono unidimensionali ($f_1 = f_2 = \ldots = f_r = 1$).

Enunciamo anche, senza dimostrazione, il seguente risultato: le dimensioni delle rappresentazioni irriducibili di un gruppo sono divisori dell'ordine del gruppo.

Lo sviluppo effettivo di una rappresentazione regolare in parti irriducibili è dato dalla formula

$$\psi_i^{(\alpha)} = \frac{f_\alpha}{g} \sum_G G_{ik}^{(\alpha)*} \hat{G}\psi. \tag{94,18}$$

È facile verificare che le funzioni $\psi_i^{(\alpha)}$ ($i = 1, 2, \ldots, f_\alpha$) definite da questa formula per un dato k si trasformano fra loro secondo

$$\hat{G}\psi_i^{(\alpha)} = \sum_l G_{li}^{(\alpha)} \psi_l^{(\alpha)},$$

cioè sono la base della α-esima rappresentazione irriducibile. Assegnando a k valori diversi, otteniamo cosí f_α insiemi diversi di funzioni di base $\psi_i^{(\alpha)}$ per una stessa rappresentazione irriducibile, ciò che corrisponde al fatto che ogni rappresentazione irriducibile entra f_α volte nella rappresentazione regolare.

Una funzione arbitraria ψ si può rappresentare sotto forma di somma di funzioni che si trasformano secondo le rappresentazioni irriducibili del gruppo. Questo problema si risolve con le formule

$$\psi = \sum_\alpha \sum_i \psi_i^{(\alpha)}, \quad \psi_i^{(\alpha)} = \frac{f_\alpha}{g} \sum_G G_{ii}^{(\alpha)*} \hat{G}\psi. \tag{94,19}$$

Per la dimostrazione sostituiamo la seconda formula nella prima e, sommando su i, otteniamo

$$\psi = \frac{1}{g} \sum_\alpha f_\alpha \chi^{(\alpha)*}(G)\, \hat{G}\psi. \tag{94,20}$$

Osserviamo che le dimensioni f_α coincidono con i caratteri $\chi^{(\alpha)}(E)$ dell'elemento unità del gruppo, e, servendoci della relazione di ortogonalità (94,12), troviamo che la somma $\sum_\alpha f_\alpha \chi^{(\alpha)*}(G)$ è diversa da zero (e uguale a g) soltanto se G è l'elemento unità del gruppo. Quindi il secondo membro della (94,20) coincide identicamente con ψ.

---

[1]) Notiamo che per i gruppi puntuali l'equazione (94,17) per r e g dati può di fatto essere soddisfatta da una scelta di numeri interi $f_1, \ldots, f_r$ in un solo modo.

Se nella relazione di ortogonalità (94,10) o (94,11) una delle rappresentazioni è unità, si ottiene allora per l'altra

$$\sum_G \chi^{(\alpha)}(G) = \sum_C g_C \chi^{(\alpha)}(C) = 0, \tag{94,13}$$

cioè la somma dei caratteri di tutti gli elementi del gruppo per ogni rappresentazione non unità è uguale a zero.

La relazione (94,10) permette di decomporre in modo molto semplice ogni rappresentazione riducibile in rappresentazioni irriducibili, se si conoscono i caratteri delle une e delle altre.

Siano $\chi(G)$ i caratteri di una rappresentazione riducibile di dimensione f, e siano $a^{(1)}$, $a^{(2)}$, . . . $a^{(r)}$ i numeri che indicano quante volte sono contenute in essa le rappresentazioni irriducibili corrispondenti, cosicché

$$\sum_{\beta=1}^{r} a^{(\beta)} f_\beta = f \tag{94,14}$$

(f_β sono le dimensioni delle rappresentazioni irriducibili). Allora i caratteri $\chi(G)$ si possono scrivere nella forma

$$\chi(G) = \sum_{\beta=1}^{r} a^{(\beta)} \chi^{(\beta)}(G). \tag{94,15}$$

Moltiplicando questa uguaglianza per $\chi^{(\alpha)}(G)^*$ e sommando su tutti i G, otteniamo, in virtú della (94,10),

$$a^{(\alpha)} = \frac{1}{g} \sum_G \chi(G)\, \chi^{(\alpha)}(G)^*. \tag{94,16}$$

Consideriamo la rappresentazione di dimensione $f = g$, realizzata con g funzioni $\hat{G}\psi$, dove ψ è una certa funzione delle coordinate di forma generale (cosicché tutte le g funzioni $\hat{G}\psi$ che se ne ottengono sono linearmente indipendenti); tale rappresentazione si dice *regolare*. È chiaro che tutte le matrici di questa rappresentazione non contengono elementi diagonali, tranne la matrice corrispondente all'elemento unità; quindi si ha $\chi(G) = 0$ per $G \neq E$ e $\chi(E) = g$. Scomponendo questa rappresentazione in rappresentazioni irriducibili, otteniamo, secondo la (94,16), per i numeri $a^{(\alpha)}$ i valori $a^{(\alpha)} = (1/g)\, g f^{(\alpha)} = f^{(\alpha)}$, cioè ogni rappresentazione irriducibile è contenuta in quella riducibile considerata un numero di volte uguale alla sua dimensione. Sostituendo questo nella (94,14), troviamo la relazione

$$f_1^2 + f_2^2 + \ldots + f_r^2 = g; \tag{94,17}$$

Per determinare i caratteri del prodotto simmetrico, scriviamo

$$\hat{G}(\psi_i\varphi_k+\psi_k\varphi_i)=\sum_{l,\,m} G_{li}G_{mk}(\psi_l\varphi_m+\psi_m\varphi_l)=$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{l,\,m}(G_{li}G_{mk}+G_{mi}G_{lk})(\psi_l\varphi_m+\psi_m\varphi_l).$$

Da qui per il carattere troviamo

$$[\chi^2](G)=\frac{1}{2}\sum_{i,\,k}(G_{ii}G_{kk}+G_{ik}G_{ki}).$$

Ma

$$\sum_i G_{ii}=\chi(G),\quad \sum_{i,\,k} G_{ik}G_{ki}=\chi(G^2);$$

cosí, otteniamo finalmente la formula

$$[\chi^2](G)=\frac{1}{2}\{[\chi(G)]^2+\chi(G^2)\}, \tag{94,22}$$

che permette di determinare i caratteri del prodotto simmetrico della rappresentazione con essa stessa a partire dai caratteri della rappresentazione iniziale. In modo del tutto analogo troviamo la formula per i caratteri del prodotto antisimmetrico[1])

$$\{\chi^2\}(G)=\frac{1}{2}\{[\chi(G)]^2-\chi(G^2)\}. \tag{94,23}$$

Se le funzioni ψ_i e φ_i coincidono, si può evidentemente determinare mediante queste funzioni soltanto il prodotto simmetrico realizzato dai quadrati ψ_i^2 e dai prodotti $\psi_i\psi_k$ $(i\neq k)$. Nelle applicazioni si incontrano anche prodotti simmetrici di grado piú elevato; i loro caratteri si possono ottenere allo stesso modo.

Notiamo una proprietà dei prodotti diretti, importante per l'esposizione successiva. La scomposizione del prodotto diretto di due diverse rappresentazioni irriducibili in parti irriducibili non contiene mai la rappresentazione unità; questa è contenuta (una volta sola) nel prodotto di rappresentazioni irriducibili complesse coniugate. Nel caso di rappresentazioni reali, la rappresentazione unità è contenuta soltanto nel prodotto diretto di una rappresentazione irriducibile con essa stessa (evidentemente, nella sua parte simmetrica). Infatti, per sapere se la rappresentazione unità è contenuta nella (94,21), occorre (secondo la (94,16)) sommarne semplicemente i caratteri su G (e dividere la somma per l'ordine del gruppo g). L'affermazione fatta segue allora direttamente dalle relazioni di ortogonalità (94,10).

[1]) È opportuno osservare che per le rappresentazioni di dimensione 2 i caratteri $\{\chi^2\}(G)$ coincidono con i determinanti delle trasformazioni lineari G, ciò che è facile provare con un calcolo diretto.

Consideriamo due sistemi di funzioni differenti $\psi_1^{(\alpha)}, \ldots, \psi_{f_\alpha}^{(\alpha)}$ e $\psi_1^{(\beta)}, \ldots, \psi_{f_\beta}^{(\beta)}$, che realizzano due rappresentazioni irriducibili del gruppo. Formando il prodotto $\psi_i^{(\alpha)}\psi_k^{(\beta)}$, otteniamo un sistema di $f_\alpha f_\beta$ nuove funzioni che possono servire da base per una nuova rappresentazione di dimensione $f_\alpha f_\beta$. Questa rappresentazione è detta *prodotto diretto* (o *prodotto di Kronecker*) delle due prime; essa è irriducibile se almeno una delle f_α o f_β è uguale all'unità. È facile vedere che i caratteri del prodotto diretto sono uguali ai prodotti dei caratteri delle due rappresentazioni componenti. Infatti, se

$$\hat{G}\psi_i^{(\alpha)} = \sum_l G_{li}^{(\alpha)}\psi_l^{(\alpha)}, \quad \hat{G}\psi_k^{(\beta)} = \sum_m G_{mk}^{(\beta)}\psi_m^{(\beta)},$$

allora

$$\hat{G}\psi_i^{(\alpha)}\psi_k^{(\beta)} = \sum_{l,\,m} G_{li}^{(\alpha)}G_{mk}^{(\beta)}\psi_l^{(\alpha)}\psi_m^{(\beta)};$$

da cui per caratteri, che indichiamo con $(\chi^{(\alpha)} \times \chi^{(\beta)})(G)$, otteniamo

$$(\chi^{(\alpha)} \times \chi^{(\beta)})(G) = \sum_{i,\,k} G_{ii}^{(\alpha)}G_{kk}^{(\beta)} = \sum_i G_{ii}^{(\alpha)} \sum_k G_{kk}^{(\beta)},$$

ossia

$$(\chi^{(\alpha)} \times \chi^{(\beta)})(G) = \chi^{(\alpha)}(G)\,\chi^{(\beta)}(G). \tag{94,21}$$

Le due rappresentazioni irriducibili che si moltiplicano possono, in particolare, coincidere; in questo caso, abbiamo due diversi insiemi di funzioni $\psi_1, \ldots, \psi_f$ e $\varphi_1, \ldots, \varphi_f$ che realizzano una stessa rappresentazione, mentre il prodotto diretto della rappresentazione per essa stessa è realizzato da f^2 funzioni $\psi_i\varphi_k$, e i suoi caratteri sono

$$(\chi \times \chi)(G) = [\chi(G)]^2.$$

Questa rappresentazione riducibile si può decomporre immediatamente in due rappresentazioni di dimensione minore (ma, in generale, ancora riducibili). Una di esse è realizzata da $f(f+1)/2$ funzioni $\psi_i\varphi_k + \psi_k\varphi_i$; l'altra da $f(f-1)/2$ funzioni $\psi_i\varphi_k - \psi_k\varphi_i$ $(i \neq k)$ (è evidente che le funzioni di ciascuno di questi insiemi si trasformano esclusivamente fra di loro). La prima si chiama *prodotto simmetrico* della rappresentazione con essa stessa (i suoi caratteri si indicano con $[\chi^2](G)$), la seconda *prodotto antisimmetrico* (i suoi caratteri si indicano con $\{\chi^2\}(G)$).

la rappresentazione secondo la quale si trasformano le coordinate stesse; l'asse z è scelto ovunque come l'asse di simmetria principale. Le lettere ε e ω indicano:

$$\varepsilon = e^{2\pi i/3}, \quad \omega = e^{2\pi i/6} = -\omega^4,$$

$$\varepsilon + \varepsilon^2 = -1, \quad \omega^2 - \omega = -1.$$

La piú semplice da determinare è la rappresentazione irriducibile per i gruppi ciclici (gruppi C_n, S_n). Un gruppo ciclico, cosí come un qualsiasi gruppo abeliano, ammette le sole rappresentazioni unidimensionali. Sia G elemento generatore del gruppo (cioè un elemento che, elevato alle potenze successive, dà tutti gli elementi del gruppo). Poiché $G^g = E$ (g è l'ordine del gruppo), è chiaro che sotto l'azione dell'operatore $\hat{G}$ sulla funzione di base ψ quest'ultima può venir moltiplicata solo per $\sqrt[g]{1}$, cioè[1])

$$\hat{G}\psi = e^{2\pi i k/g}\psi, \quad k = 1, 2, \ldots, g.$$

Il gruppo C_{2h} (come anche i gruppi isomorfi con esso C_{2v} e D_2) è abeliano, cosicché tutte le sue rappresentazioni irriducibili sono unidimensionali, e i caratteri possono essere uguali solo a ± 1 (poiché il quadrato di ogni elemento è E).

Consideriamo poi il gruppo C_{3v}. Rispetto al gruppo C_3, si aggiungono qui le riflessioni σ_v nei piani verticali (appartenenti tutti a una stessa classe). Una funzione invariante rispetto a una rotazione intorno all'asse (funzione di base della rappresentazione A del gruppo C_3) può essere simmetrica o antisimmetrica rispetto alle riflessioni σ_v. Quanto alle funzioni che nella rotazione C_3 vengono moltiplicate per ε e ε^2 (funzioni di base delle rappresentazioni coniugate complesse E), esse si trasformano l'una nell'altra in una riflessione[2]). Da queste considerazioni segue che il gruppo C_{3v} (e il gruppo isomorfo D_3) ha due rappresentazioni irriducibili unidimensionali e una bidimensionale con i caratteri dati nella tabella. Possiamo convincerci di aver trovato effettivamente tutte le rappresentazioni irriducibili dal fatto che la somma $1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$ è uguale all'ordine del gruppo.

Con ragionamenti analoghi si trovano i caratteri delle rappresentazioni degli altri gruppi di questo tipo (C_{4v}, C_{6v}).

Il gruppo T si ottiene dal gruppo $D_2 \equiv V$ aggiungendo le rotazioni intorno a quattro assi obliqui ternari. Una funzione, invariante rispetto alle trasformazioni del gruppo V (base della rappresentazione A), può essere moltiplicata nella rotazione C_3 per 1, ε o ε^2.

---

[1]) Per il gruppo puntuale C_n si possono, per esempio, prendere come funzioni ψ le funzioni $\psi = e^{ik\varphi}$ ($k = 1, 2, \ldots, n$), dove φ è l'angolo di rotazione attorno all'asse, calcolato a partire da una direzione determinata.

[2]) Si possono prendere queste funzioni, per esempio, nella forma $\psi_1 = e^{i\varphi}$, $\psi_2 = e^{-i\varphi}$. Per riflessione in un piano verticale φ cambia di segno.

Tabella 7

Caratteri delle rappresentazioni irriducibili dei gruppi puntuali

C_i	C_2	C_s	E I E C_2 E σ
A_g	A; z	A'; x; y	1 1
A_u; x; y; z	B; x; y	A''; z	1 −1

C_3	E C_3 C_3^2
A; z	1 1 1
E; $x \pm iy$	1 ε ε^2
	1 ε^2 ε

C_{2h}	C_{2v}	D_2	E C_2 σ_h I E C_2 σ_v σ'_v E C_2^z C_2^y C_2^x
A_g	A_1; z	A	1 1 1 1
B_g	B_2; y	B_3; x	1 −1 −1 1
A_u; z	A_2	B_1; z	1 1 −1 −1
B_u; x; y	B_1; x	B_2; y	1 −1 1 −1

C_{3v}	D_3	E $2C_3$ $3\sigma_v$ E $2C_3$ $3U_2$
A_1; z	A_1	1 1 1
A_2	A_2; z	1 1 −1
E; x, y	E; x, y	2 −1 0

C_4	S_4	E C_4 C_2 C_4^3 E S_4 C_2 S_4^3
A; z	A	1 1 1 1
B	B; z	1 −1 1 −1
E; $x \pm iy$	E; $x \pm iy$	1 i −1 $-i$
		1 $-i$ −1 i

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5
A; z	1	1	1	1	1	1
B	1	−1	1	1	−1	−1
E_1	1	ω^2	$-\omega$	1	ω^2	$-\omega$
	1	$-\omega$	ω^2	1	$-\omega$	ω^2
E_2; $x \pm iy$	1	ω	ω^2	−1	$-\omega$	$-\omega^2$
	1	$-\omega^2$	$-\omega$	−1	ω^2	ω

C_{4v}	D_4	D_{2d}	E C_2 $2C_4$ $2\sigma_v$ $2\sigma'_v$ E C_2 $2C_4$ $2U_2$ $2U'_2$ E C_2 $2S_4$ $2U_2$ $2\sigma_d$

Tabella 7 (segue)

A_1; z	A_1	A_1	1	1	1	1	1	
A_2	A_2; z	A_2	1	1	1	−1	−1	
B_1	B_1	B_1	1	1	−1	1	−1	
B_2	B_2	B_2; z	1	1	−1	−1	1	
E; x, y	E; x, y	E; x, y	2	−2	0	0	0	

D_6	C_{6v}	D_{3h}	E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3U_2$	$3U'_2$
			E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3\sigma_v$	$3\sigma'_v$
			E	σ_h	$2C_3$	$2S_3$	$3U_2$	$3\sigma_v$
A_1	A_1; z	A'_1	1	1	1	1	1	1
A_2; z	A_2	A'_2	1	1	1	1	−1	−1
B_1	B_2	A''_1	1	−1	1	−1	1	−1
B_2	B_1	A''_2; z	1	−1	1	−1	−1	1
E_2	E_2	E'; x, y	2	2	−1	−1	0	0
E_1; x, y	E_1; x, y	E''	2	−2	−1	1	0	0

T	E	$3C_2$	$4C_3$	$4C_3^2$	O	T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2$	$6C_4$
							E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
A	1	1	1	1	A_1	A_1	1	1	1	1	1
E {	1	1	ε	ε^2	A_2	A_2	1	1	1	−1	−1
	1	1	ε^2	ε	E	E	2	−1	2	0	0
F; x, y, z	3	−1	0	0	F_2	F_2; x, y, z	3	0	−1	1	−1
					F_1; x, y, z	F_1	3	0	−1	−1	1

Quanto alle funzioni di base delle tre rappresentazioni unidimensionali B_1, B_2, B_3 del gruppo V, esse si trasformano fra loro nelle rotazioni attorno agli assi ternari (ciò si vede se si prendono, per esempio, in qualità di funzioni le coordinate stesse x, y, z). Si ottengono cosí tre rappresentazioni irriducibili unidimensionali e una tridimensionale ($1^2 + 1^2 + 1^2 + 3^2 = 12$).

Consideriamo infine i gruppi isomorfi O e T_d. Il gruppo T_d si ottiene dal gruppo T aggiungendo le riflessioni σ_d nei piani ciascuno dei quali contiene due assi ternari. La funzione di base della rappresentazione unità A del gruppo T può essere simmetrica o antisimmetrica rispetto a queste riflessioni (appartenenti tutte a una stessa classe), ciò che dà due rappresentazioni unidimensionali del gruppo T_d. Le funzioni che vengono moltiplicate per ε o ε^2 nella rotazione attorno ad un asse ternario (base delle rappresentazioni complesse coniugate E del gruppo T), nella riflessione nel piano

passante per questo asse si trasformano l'una nell'altra, cosicché si ottiene una rappresentazione unidimensionale. Infine, fra le tre funzioni di base della rappresentazione F del gruppo T una si trasforma nella riflessione in se stessa (può restare immutata o cambiare segno), e le due altre si trasformano l'una nell'altra. Otteniamo, cosí, in tutto due rappresentazioni unidimensionali, una bidimensionale e due tridimensionali[1]).

Per quanto concerne gli altri gruppi puntuali che ci interessano, le loro rappresentazioni si possono ottenere direttamente da quelle già scritte osservando che questi gruppi sono i prodotti diretti dei gruppi già considerati per il gruppo C_i (o C_s). E precisamente

$$C_{3h}=C_3\times C_s \quad D_{2h}=D_2\times C_i \quad D_{3d}=D_3\times C_i O_h=O\times C_i$$
$$C_{4h}=C_4\times C_i \quad D_{4h}=D_4\times C_i \quad D_{6h}=D_6\times C_i$$
$$C_{6h}=C_6\times C_i \quad S_6=C_3\times C_i \quad T_h=T\times C_i.$$

Ciascuno di questi prodotti diretti ha il doppio di rappresentazioni irriducibili rispetto al gruppo iniziale, e la metà di esse sono simmetriche (si indicano con l'indice g) e l'altra metà antisimmetriche (indice u) rispetto all'inversione. I caratteri di queste rappresentazioni si ricavano dai caratteri delle rappresentazioni del gruppo iniziale moltiplicando per ± 1 conformemente alla regola (94,24). Per esempio, per il gruppo D_{3d} otteniamo le seguenti rappresentazioni:

D_{3d}	E	$2C_3$	$3U_2$	I	$2S_6$	$3\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1
E_g	2	−1	0	2	−1	0
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1
E_u	2	−1	0	−2	1	0

§ 96. *Rappresentazioni irriducibili e classificazione dei termini*

Le applicazioni quantistiche della teoria dei gruppi si fondano sul fatto che l'equazione di Schrödinger per un sistema fisico (atomo, molecola) è invariante rispetto alle trasformazioni di simmetria di questo sistema[2]). Da questo fatto segue direttamente che, applicando gli elementi del gruppo a una funzione che soddisfa l'equa-

[1]) Ricordiamo che rappresentazioni irriducibili di dimensione maggiore (4 e 5) esistono per i gruppi dell'icosaedro.

[2]) I metodi della teoria dei gruppi sono stati introdotti originariamente nella meccanica quantistica da *E. P. Wigner* (1926).

zione di Schrüdinger per un certo valore dell'energia (autovalore), si devono ottenere di nuovo soluzioni della stessa equazione con gli stessi valori dell'energia. In altre parole, nella trasformazione di simmetria le funzioni d'onda degli stati stazionari del sistema appartenenti a uno stesso livello energetico si trasformano tra loro, realizzano cioè una rappresentazione del gruppo. È importante il fatto che questa rappresentazione è irriducibile. Infatti, le funzioni, che si trasformano necessariamente tra loro nelle trasformazioni di simmetria, devono corrispondere in ogni caso a uno stesso livello energetico; per quel che concerne la coincidenza degli autovalori dell'energia relativi a piú gruppi di funzioni (nelle quali si può scomporre la base della rappresentazione riducibile) che non si traformano tra di loro, questo sarebbe un caso del tutto improbabile[1]).

Quindi ad ogni livello energetico del sistema corrisponde una rappresentazione irriducibile del suo gruppo di simmetria. La dimensione di questa rappresentazione determina l'ordine di degenerazione del dato livello, cioè il numero di stati diversi con la stessa energia. Con l'assegnazione della rappresentazione irriducibile vengono determinate tutte le proprietà di simmetria del dato stato, vale a dire il suo comportamento rispetto alle diverse trasformazioni di simmetria.

Le rappresentazioni irriducibili con dimensione maggiore di uno si trovano solo nei gruppi contenenti elementi non commutanti (i gruppi abeliani hanno solo rappresentazioni irriducibili unidimensionali). È opportuno ricordare a questo proposito che il legame della degenerazione con la presenza di operatori non commutanti tra loro (ma commutanti con l'hamiltoniano) è stato già messo in luce precedentemente partendo da considerazioni non connesse alla teoria dei gruppi (§ 10).

Relativamente a tutte queste affermazioni è necessario fare una riserva importante. Come è stato già notato a suo tempo (§ 18), la simmetria rispetto al cambiamento di segno del tempo (che ha luogo in assenza di campo magnetico), nella meccanica quantistica porta al fatto che le funzioni d'onda complesse coniugate devono appartenere a uno stesso autovalore dell'energia. Ne segue che se un insieme di funzioni e un altro insieme di funzioni complesse coniugate con le prime realizzano diverse (non equivalenti) rappresentazioni irriducibili di un gruppo, queste due rappresentazioni complesse coniugate vanno considerate insieme come una sola rappresentazione « fisicamente irriducibile » con dimensione doppia (questo verrà sottinteso ovunque in seguito). Nel paragrafo precedente abbiamo avuto esempi di rappresentazioni di questo genere. Per esempio, il gruppo C_3

[1]) A meno che non ci siano ragioni particolari. Ricordiamo a questo proposito la degenerazione « casuale » dovuta al fatto che l'hamiltoniano di un sistema può avere una simmetria piú elevata della simmetria puramente geometrica considerata in questo capitolo (cfr. fine del § 36).

ha solo rappresentazioni unidimensionali; tuttavia due di esse sono complesse coniugate e corrispondono fisicamente a livelli energetici doppiamente degeneri. (In presenza di campo magnetico la simmetria rispetto al cambiamento del segno del tempo non esiste, e alle rappresentazioni complesse coniugate corrispondono perciò livelli energetici diversi[1])).

Supponiamo che un sistema fisico sia sottoposto all'azione di una certa perturbazione (cioè il sistema si trovi in un campo esterno). Si pone la domanda: in che misura la perturbazione può portare ad una separazione dei livelli degeneri? Il campo esterno ha di per sé una certa simmetria propria[2]). Se questa simmetria è uguale o maggiore di quella del sistema imperturbato[3]), allora la simmetria dell'hamiltoniano perturbato $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ coincide con la simmetria dell'operatore imperturbato $\hat{H}_0$. È chiaro che nessuna separazione dei livelli degeneri può avvenire in questo caso. Se invece la simmetria della perturbazione è inferiore alla simmetria del sistema imperturbato, la simmetria dell'hamiltoniano $\hat{H}$ coinciderà con quella della perturbazione $\hat{V}$. Le funzioni d'onda che realizzavano la rappresentazione irriducibile del gruppo di simmetria dell'operatore $\hat{H}_0$ realizzeranno anche una rappresentazione del gruppo di simmetria dell'operatore perturbato $\hat{H}$, ma questa rappresentazione può risultare riducibile, il che significa la separazione del livello degenere. Mostriamo con un esempio in che modo l'apparato matematico della teoria dei gruppi permetta di risolvere in modo concreto il problema della separazione di un livello.

Supponiamo che un sistema imperturbato goda della simmetria T_d. Consideriamo un livello tre volte degenere, corrispondente alla rappresentazione irriducibile F_2 di questo gruppo; i caratteri di questa rappresentazione sono

E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
3	0	-1	1	-1

Supponiamo che il sistema venga sottoposto all'azione di una perturbazione con simmetria C_{3v} (con l'asse ternario corrispondente

[1]) Rigorosamente parlando, il fatto che i caratteri siano reali (vale a dire l'equivalenza delle rappresentazioni complesse coniugate) non è una condizione sufficiente perché sia garantita la possibilità di scegliere funzioni reali di base della rappresentazione del gruppo. Questo però avviene per le rappresentazioni irriducibili dei gruppi puntuali (ma non avviene piú per i gruppi puntuali « doppi »; vedi § 99).

[2]) Si può trattare, per esempio, dei livelli energetici degli strati d ed f di ioni in un reticolo cristallino interagenti debolmente con gli atomi circostanti. La perturbazione (campo esterno) è allora il campo con il quale gli atomi agiscono sullo ione.

[3]) Se il gruppo di simmetria H è un sottogruppo del gruppo G, si dice allora che H corrisponde a una simmetria minore di quella, maggiore, del gruppo G. È evidente che la simmetria della somma di due espressioni di cui una ha la simmetria G e l'altra H coincide con la simmetria inferiore di H.

ad uno degli assi di questo tipo del gruppo T_d). Le tre funzioni d'onda del livello degenere realizzano la rappresentazione del gruppo C_{3v} (che è un sottogruppo di T_d), e i caratteri di questa rappresentazione sono semplicemente uguali ai caratteri degli stessi elementi nella rappresentazione iniziale del gruppo T_d, cioè

$$\begin{array}{ccc} E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ \hline 3 & 0 & 1 \end{array}.$$

Ma questa rappresentazione è riducibile. Conoscendo i caratteri delle rappresentazioni irriducibili del gruppo C_{3v}, è facile scomporla in parti irriducibili (secondo la regola generale (94,16)). Troviamo cosí che essa si scompone nelle rappresentazioni A_1 ed E del gruppo C_{3v}. Il livello F_2 triplemente degenere si separa quindi in un livello non degenere A_1 e in un livello doppiamente degenere E. Se lo stesso sistema viene sottoposto all'azione di una perturbazione con simmetria C_{2v} (che è anch'esso un sottogruppo di T_d), le funzioni d'onda dello stesso livello F_2 daranno una rappresentazione con caratteri

$$\begin{array}{cccc} E & C_2 & \sigma_v & \sigma_v' \\ \hline 3 & -1 & 1 & 1 \end{array}.$$

Scomponendola in parti irriducibili, troviamo che essa contiene le rappresentazioni A_1, B_1, B_2. Cosí, in questo caso si ha una separazione completa del livello in tre livelli non degeneri.

§ 97. *Regole di selezione per gli elementi di matrice*

La teoria dei gruppi permette non soltanto di classificare i termini di un sistema fisico simmetrico qualsiasi, ma fornisce anche un metodo semplice per trovare le regole di selezione per gli elementi di matrice delle varie grandezze che caratterizzano il sistema.

Questo metodo è basato sul teorema generale seguente. Sia $\psi_i^{(\alpha)}$ una delle funzioni di base di una rappresentazione irriducibile (non unità) del gruppo di simmetria del sistema. Allora il suo integrale su tutto lo spazio[1]) si annulla identicamente:

$$\int \psi_i^{(\alpha)}\, dq = 0. \tag{97,1}$$

La dimostrazione è basata sul fatto evidente che l'integrale preso su tutto lo spazio è invariante rispetto a una qualsiasi trasformazione del sistema di coordinate, compresa ogni trasformazione di simmetria. Quindi

$$\int \psi_i^{(\alpha)}\, dq = \int \hat{G}\psi_i^{(\alpha)}\, dq = \int \sum_k G_{ki}^{(\alpha)} \psi_k^{(\alpha)}\, dq.$$

[1]) S'intende lo spazio delle configurazioni del sistema fisico dato.

Sommiamo questa uguaglianza su tutti gli elementi del gruppo. L'integrale del primo membro viene moltiplicato semplicemente per l'ordine del gruppo g, e si ottiene

$$g \int \psi_i^{(\alpha)} dq = \sum_k \int \psi_k^{(\alpha)} \sum_G G_{ki}^{(\alpha)} dq.$$

Ma per ogni rappresentazione irriducibile diversa dalla rappresentazione unità si ha identicamente $\sum_G G_{ki}^{(\alpha)} = 0$ (è un caso particolare delle relazioni di ortogonalità (94,7) in cui una delle rappresentazioni irriducibili è la rappresentazione unità). Il teorema è cosí dimostrato.

Se ψ è una funzione relativa alla base di una certa rappresentazione riducibile del gruppo, l'integrale $\int \psi \, dq$ sarà allora diverso da zero soltanto se questa rappresentazione contiene la rappresentazione unità. Questo teorema segue direttamente dal teorema precedente.

Gli elementi di matrice di una grandezza fisica f sono dati dagli integrali

$$\langle \beta k | f | \alpha i \rangle = \int \psi_k^{(\beta)} \hat{f} \psi_i^{(\alpha)} dq, \tag{97,2}$$

dove gli indici α, β distinguono i diversi livelli energetici del sistema, e gli indici i, k numerano le funzioni d'onda relative a uno stesso livello degenere[1]). Indichiamo con i simboli $D^{(\alpha)}$ e $D^{(\beta)}$ le rappresentazioni irriducibili del gruppo di simmetria del sistema fisico dato, realizzate rispettivamente dalle funzioni $\psi_i^{(\alpha)}$ e $\psi_k^{(\beta)}$. Con il simbolo D_f indichiamo invece una rappresentazione corrispondente alla simmetria della grandezza f; questa rappresentazione dipende dal carattere tensoriale di f. Cosí, se f è un vero scalare, il suo operatore $\hat{f}$ è invariante rispetto a tutte le trasformazioni di simmetria, cosicché D_f è la rappresentazione unità. Lo stesso vale per una grandezza pseudoscalare se il gruppo contiene solo gli assi di simmetria; se il gruppo contiene anche le riflessioni, D_f è allora una rappresentazione unidimensionale, ma non è la rappresentazione unità. Se f è una grandezza vettoriale, D_f è una rappresentazione realizzata dalle tre componenti del vettore che si trasformano tra di loro; questa rappresentazione è, in generale, differente per i vettori polari e assiali.

I prodotti $\psi_k^{(\beta)} \hat{f} \psi_i^{(\alpha)}$ realizzano la rappresentazione del gruppo espressa dal prodotto diretto $D^{(\beta)} \times D_f \times D^{(\alpha)}$. Gli elementi di matrice sono diversi da zero se questa rappresentazione contiene

[1]) Dato che dopo il passaggio alle rappresentazioni « fisicamente irriducibili » le funzioni di base si possono scegliere reali, non facciamo distinzione nella (97,2) fra le funzioni d'onda e le loro complesse coniugate.

la rappresentazione unità o, ciò che è lo stesso, se il prodotto diretto $D^{(\beta)} \times D^{(\alpha)}$ contiene D_f. Dal punto di vista pratico, è opportuno comporre il prodotto $D^{(\alpha)} \times D_f$ in parti irriducibili, ciò che ci permette di conoscere immediatamente tutti i tipi $D^{(\beta)}$ di stati per le transizioni nei quali (da stati di tipo $D^{(\alpha)}$) gli elementi di matrice sono diversi da zero.

Nel caso piú semplice di una grandezza scalare in cui D_f è la rappresentazione unità, segue direttamente che sono diversi da zero solo gli elementi di matrice per le transizioni fra stati di uno stesso tipo (infatti, il prodotto diretto $D^{(\alpha)} \times D^{(\beta)}$ di due rappresentazioni irriducibili diverse non contiene la rappresentazione unità, ma quest'ultima è contenuta sempre nel prodotto diretto di una rappresentazione irriducibile per se stessa). Questa è la formulazione piú generale del teorema di cui abbiamo già incontrato piú volte casi particolari.

Un esame particolare richiedono gli elementi di matrice diagonali rispetto all'energia, vale a dire gli elementi per le transizioni fra stati relativi a uno stesso termine (contrariamente alle transizioni fra stati relativi a due termini diversi di uno stesso tipo). In questo caso abbiamo in tutto un solo sistema (e non due differenti) di funzioni $\psi_1^{(\alpha)}$, $\psi_2^{(\alpha)}$, . . . Le regole di selezione derivano dal comportamento della grandezza f nell'inversione temporale.

Consideriamo lo stato descritto da una funzione d'onda della forma $\psi = \sum_i c_i \psi_i^{(\alpha)}$. Il valore medio della grandezza f in questo stato è dato dalla somma

$$\overline{f} = \sum_{i,\,k} c_k^* c_i \langle \alpha k \,|\, f \,|\, \alpha i \rangle .$$

In uno stato con la funzione d'onda complessa coniugata $\psi^* = \sum c_i^* \psi_i^{(\alpha)}$ abbiamo

$$\overline{f} = \sum_{i,\,k} c_k c_i^* \langle \alpha k \,|\, f \,|\, \alpha i \rangle = \sum_{i,\,k} c_i c_k^* \langle \alpha i \,|\, f \,|\, \alpha k \rangle .$$

Se la grandezza f è invariante rispetto all'inversione del tempo, i due stati sono relativi a uno stesso livello energetico ed, inoltre, devono avere anche lo stesso valore $\overline{f}$. Questo significa, essendo i coefficienti c_i arbitrari, che

$$\langle \alpha k \,|\, f \,|\, \alpha i \rangle = \langle \alpha i \,|\, f \,|\, \alpha k \rangle .$$

Per trovare le regole di selezione, occorre quindi considerare non tutto il prodotto diretto $D^{(\alpha)} \times D^{(\alpha)}$ bensí solo la sua parte simmetrica $[D^{(\alpha)2}]$; gli elementi di matrice non nulli esistono se $[D^{(\alpha)2}]$ contiene D_f[1]).

[1]) Il prodotto $[D^{(\alpha)2}]$ contiene sempre la rappresentazione unità, cosicché gli elementi diagonali (cosí come non diagonali fra gli stati di uno stesso tipo) di una grandezza scalare sono diversi da zero.

Se invece la grandezza f cambia segno nell'inversione del tempo, la sostituzione $\psi \to \psi^*$ va accompagnata dal cambiamento del segno di $\overline{f}$. Da cui allo stesso modo si trova

$$\langle \alpha k | f | \alpha i \rangle = -\langle \alpha i | f | \alpha k \rangle.$$

Di conseguenza, le regole di selezione sono determinate in questo caso dalla decomposizione della parte antisimmetrica del prodotto diretto: $\{D^{(\alpha)2}\}$.

PROBLEMI

1. Trovare le regole di selezione per gli elementi di matrice del momento di dipolo elettrico **d** e del momento di dipolo magnetico μ in presenza della simmetria O.

Soluzione. Il gruppo O non contiene riflessioni; quindi i vettori polari (**d**) e assiali (μ) si trasformano secondo una stessa rappresentazione irriducibile: F_1. Le scomposizioni dei prodotti diretti di F_1 con le altre rappresentazioni del gruppo O sono:

$$\begin{aligned} &F_1 \times A_1 = F_1, \quad F_1 \times A_2 = F_1, \quad F_1 \times E = F_1 + F_2, \\ &F_1 \times F_1 = A_1 + E + F_1 + F_2, \quad F_1 \times F_2 = A_2 + E + F_1 + F_2. \end{aligned} \tag{1}$$

Sono perciò diversi da zero gli elementi di matrice non diagonali (rispetto all'energia) per le transizioni

$$F_1 \leftrightarrow A_1,\ E,\ F_1,\ F_2; \qquad F_2 \leftrightarrow A_2,\ E,\ F_2.$$

I prodotti simmetrici ed antisimmetrici delle rappresentazioni irriducibili del gruppo O sono

$$\begin{aligned} &[A_1^2] = [A_2^2] = A_1, \quad [E^2] = A_1 + E, \quad [F_1^2] = [F_2^2] = A_1 + E + F_2, \\ &\{E^2\} = A_2, \quad \{F_1^2\} = \{F_2^2\} = F_1. \end{aligned} \tag{2}$$

I prodotti simmetrici non contengono F_1; quindi gli elementi di matrice diagonali (rispetto all'energia) del vettore **d** (invariante rispetto all'inversione del tempo) mancano. Il momento magnetico invece (che cambia il segno nell'inversione del tempo) ha gli elementi di matrice diagonali per gli stati F_1 e F_2.

2. Lo stesso problema per la simmetria D_{3d}.

Soluzione. Le leggi di trasformazione dei vettori **d** e μ sono differenti nel gruppo D_{3d}:

$$\begin{aligned} &d_x,\ d_y \sim E_u, \qquad d_z \sim A_{2u}, \\ &\mu_x,\ \mu_y \sim E_g, \qquad \mu_z \sim A_{2g} \end{aligned}$$

(qui e piú avanti il segno $\sim$ nei problemi sta a significare « si trasforma secondo la rappresentazione »). Abbiamo

$$\begin{aligned} &E_u \times A_{1g} = E_u \times A_{2g} = E_u, \quad E_u \times A_{1u} = E_u \times A_{2u} = E_g, \\ &E_u \times E_u = A_{2g} + A_{2g} + E_g, \quad E_u \times E_g = A_{1u} + A_{2u} + E_u. \end{aligned} \tag{3}$$

Quindi sono diversi da zero gli elementi di matrice non diagonali di d_x, d_y per le transizioni $E_u \leftrightarrow A_{1g}$, A_{2g}, E_g; $E_g \leftrightarrow A_{1u}$, A_{2u}. Troviamo allo stesso modo le regole di selezione

per d_z: $A_{1g} \leftrightarrow A_{2u}$; $A_{2g} \leftrightarrow A_{1u}$; $E_g \leftrightarrow E_u$;

per μ_x, μ_y: $E_g \leftrightarrow A_{1g}$, A_{2g}, E_g; $E_u \leftrightarrow A_{1u}$, A_{2u}, E_u;

per μ_z: $A_{1g} \leftrightarrow A_{2g}$; $A_{1u} \leftrightarrow A_{2u}$; $E_g \leftrightarrow E_g$; $E_u \leftrightarrow E_u$

I prodotti simmetrici ed antisimmetrici delle rappresentazioni irriducibili del gruppo D_{3d} sono

$$[A_{1g}^2]=[A_{1u}^2]=[A_{2g}^2]=[A_{2u}^2]=A_{1g}, \qquad [E_g^2]=[E_u^2]=E_g+A_{1g}, \tag{4}$$
$$\{E_g^2\}=\{E_u^2\}=A_{2g}.$$

Da qui si vede che gli elementi di matrice diagonali (rispetto all'energia) mancano in tutte le componenti di d; per il vettore μ gli elementi di matrice diagonali si hanno per μ_z per le transizioni fra stati relativi al livello degenere del tipo E_g o E_u.

3. Trovare le regole di selezione per gli elementi di matrice del tensore del momento di quadrupolo elettrico Q_{ik} supponendo presente la simmetria O.

Soluzione. Le componenti del tensore Q_{ik} (tensore simmetrico con la somma Q_{ii} uguale a zero) si trasformano rispetto al gruppo O secondo le leggi:

$$Q_{xy},\ Q_{xz},\ Q_{yz} \sim F_2,$$
$$Q_{xx}+\varepsilon Q_{yy}+\varepsilon^2 Q_{zz}, \qquad Q_{xx}+\varepsilon^2 Q_{yy}+\varepsilon Q_{zz} \sim E\ (\varepsilon=e^{2\pi i/3}).$$

Scomponendo i prodotti diretti F_2 e E con tutte le rappresentazioni del gruppo, troviamo le regole di selezione per gli elementi di matrice non diagonali:

$$\text{per } Q_{xy},\ Q_{xz},\ Q_{yz}\colon\ F_1 \leftrightarrow A_2,\ E,\ F_1,\ F_2;\quad F_2 \leftrightarrow A_1,\ E,\ F_1,\ F_2;$$
$$\text{per } Q_{xx},\ Q_{yy},\ Q_{zz}\colon\ E \leftrightarrow A_1,\ A_2,\ E;\quad F_1 \leftrightarrow F_1,\ F_2;\quad F_2 \leftrightarrow F_2.$$

Gli elementi di matrice diagonali si trovano (come si vede dalla (2)) per gli stati seguenti:

$$\text{per } Q_{xy},\ Q_{xz},\ Q_{yz}\colon\ F_1,\ F_2,$$
$$\text{per } Q_{xx},\ Q_{yy},\ Q_{zz}\colon\ E,\ F_1,\ F_2.$$

4. Lo stesso problema per la simmetria D_{3d}.

Soluzione. Le leggi di trasformazione delle componenti di Q_{ik} rispetto al gruppo D_{3d} sono:

$$Q_{zz} \sim A_{1g};\quad Q_{xx}-Q_{yy},\ Q_{xy} \sim E_g;\quad Q_{xz},\ Q_{yz} \sim E_g.$$

Q_{zz} si comporta come uno scalare. Scomponendo i prodotti diretti di E_g con tutte le rappresentazioni del gruppo, troviamo le regole di selezione per gli elementi di matrice non diagonali delle altre componenti di Q_{ik}:

$$E_g \leftrightarrow A_{1g},\ A_{2g},\ E_g;\quad E_u \leftrightarrow A_{1u},\ A_{2u},\ E_u.$$

Gli elementi diagonali sono diversi da zero (come si vede dalla (4)) soltanto per gli stati E_g e E_u.

§ 98. *Gruppi continui*

Oltre ai gruppi puntuali finiti, elencati nel § 93, esistono *gruppi puntuali continui* con un numero infinito di elementi. Questi sono i gruppi di simmetria *assiale* e di simmetria *sferica*.

Il piú semplice dei gruppi di simmetria assiale è C_∞ costituito dalle rotazioni $C(\varphi)$ di angolo arbitrario φ attorno all'asse di simmetria (detto *gruppo delle rotazioni bidimensionale*). Si può considerare questo gruppo come caso limite dei gruppi C_n per $n \to \infty$. Analogamente, come casi limite dei gruppi C_{nh}, C_{nv}, D_n, D_{nh} si ottengono i gruppi continui $C_{\infty h}$, $C_{\infty v}$ D_∞, $D_{\infty h}$.

Una molecola gode di simmetria assiale soltanto se è costituita da atomi allineati su una stessa retta. Se, in questo caso, essa non è simmetrica rispetto al suo punto di mezzo, il suo gruppo puntuale sarà $\boldsymbol{C}_{\infty v}$, contenente, oltre alle rotazioni attorno all'asse, anche le riflessioni σ_∞ in qualsiasi piano passante per l'asse. Se invece la molecola è simmetrica rispetto al suo punto di mezzo, il suo gruppo puntuale sarà $\boldsymbol{D}_{\infty h} = \boldsymbol{C}_{\infty v} \times \boldsymbol{C}_i$. Quanto ai gruppi $\boldsymbol{C}_\infty$, $\boldsymbol{C}_{\infty h}$, $\boldsymbol{D}_\infty$, essi non possono essere realizzati come gruppi di simmetria di una molecola.

Il gruppo della simmetria sferica completa contiene le rotazioni di angolo arbitrario attorno ad un asse qualsiasi passante per il centro e le riflessioni in un piano qualsiasi passante per questo punto; questo gruppo (che indicheremo con $\boldsymbol{K}_h$) è il gruppo di simmetria di un atomo singolo. Esso contiene come sottogruppo il gruppo $\boldsymbol{K}$ di tutte le rotazioni spaziali (esso si chiama gruppo delle rotazioni tridimensionale o semplicemente *gruppo delle rotazioni*). Il gruppo $\boldsymbol{K}_h$ può essere ottenuto da $\boldsymbol{K}$ aggiungendovi un centro di simmetria ($\boldsymbol{K}_h = \boldsymbol{K} \times \boldsymbol{C}_i$).

Gli elementi di un gruppo puntuale continuo si possono individuare con uno o piú parametri suscettibili di valori continui. Per esempio, nel gruppo delle rotazioni i parametri possono essere i tre angoli di Eulero che determinano la rotazione del sistema di coordinate.

Le proprietà generali dei gruppi finiti descritte nel § 92 e i concetti ad essi relativi (ossia i concetti di sottogruppo, di elementi coniugati, di classi, ecc.) si generalizzano direttamente ai gruppi continui. Perdono evidentemente senso le affermazioni connesse direttamente con l'ordine del gruppo (per esempio, l'affermazione secondo la quale l'ordine di un sottogruppo è un divisore dell'ordine del gruppo).

Nel gruppo $\boldsymbol{C}_{\infty v}$ tutti i piani di simmetria sono equivalenti, cosicché tutte le riflessioni σ_v costituiscono una sola classe con un insieme continuo di elementi; l'asse di simmetria è bilaterale, cosicché si ha un insieme continuo di classi contenenti ciascuna due elementi $C(\pm\varphi)$. Le classi del gruppo $\boldsymbol{D}_{\infty h}$ si ottengono direttamente dalle classi del gruppo $\boldsymbol{D}_{\infty h}$, poiché $\boldsymbol{D}_{\infty h} = \boldsymbol{C}_{\infty v} \times \boldsymbol{C}_i$.

Nel gruppo delle rotazioni $\boldsymbol{K}$ tutti gli assi sono equivalenti e bilaterali; quindi le classi di questo gruppo sono le rotazioni di angolo dato in valore assoluto $|\varphi|$ attorno ad un asse qualsiasi. Le classi del gruppo $\boldsymbol{K}_h$ si ottengono direttamente dalle classi del gruppo $\boldsymbol{K}$.

Anche il concetto di rappresentazioni — riducibili e irriducibili — si generalizza direttamente al caso dei gruppi continui. Ogni rappresentazione irriducibile contiene una serie continua di matrici, ma il numero delle funzioni di base (dimensione della rappresentazione), che si trasformano tra di loro, è finito. Queste funzioni si

possono scegliere sempre in modo tale che la rappresentazione sia unitaria. Il numero di rappresentazioni irriducibili diverse di un gruppo continuo è infinito, ma esse costituiscono una serie discreta, cioè possono essere numerate. Per gli elementi di matrice e i caratteri di queste rappresentazioni valgono relazioni di ortogonalità che generalizzano le relazioni analoghe per i gruppi finiti. In luogo della (94,9) abbiamo ora

$$\int G_{ik}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\beta)*} \, d\tau_G = \frac{1}{f_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{il} \delta_{km} \int d\tau_G, \tag{98,1}$$

e in luogo della (94,10):

$$\int \chi^{(\alpha)}(G) \, \chi^{(\beta)}(G)^* \, d\tau_G = \delta_{\alpha\beta} \int d\tau_G. \tag{98,2}$$

L'integrazione in queste formule è la cosiddetta integrazione invariante rispetto al gruppo; l'elemento d'integrazione $d\tau_G$ è espresso dai parametri del gruppo e dai loro differenziali in modo tale che, sottoponendolo a tutte le trasformazioni del gruppo, si ottiene di nuovo l'elemento d'integrazione[1]). Cosí, nel gruppo delle rotazioni si può scegliere $d\tau_G = \operatorname{sen} \beta \, d\alpha \, d\beta \, d\gamma$, dove α, β, γ sono gli angoli di Eulero che determinano la rotazione del sistema di coordinate (§ 56); allora si ha $\int d\tau_G = 8\pi^2$.

Abbiamo già trovato di fatto le rappresentazioni del gruppo delle rotazioni tridimensionale (senza ricorrere alla terminologia della teoria dei gruppi), quando abbiamo definito gli autovalori e le autofunzioni del momento angolare totale. Gli operatori delle componenti del momento angolare coincidono (a meno di un fattore costante) con gli operatori delle rotazioni infinitesime[2]), e gli autovalori del momento angolare caratterizzano il comportamento delle funzioni d'onda rispetto alle rotazioni spaziali. Al valore j del momento angolare corrispondono $2j + 1$ diverse autofunzioni ψ_{jm} che si differenziano per i valori della proiezione m del momento angolare che corrispondono a uno stesso livello energetico $(2j + 1)$ volte degenere. Nelle rotazioni del sistema di coordinate queste funzioni si trasformano tra di loro realizzando cosí le rappresentazioni irriducibili del gruppo delle rotazioni. Di conseguenza, dal punto di vista della teoria dei gruppi, i numeri j numerano le rap-

[1]) Le affermazioni fatte sulle proprietà delle rappresentazioni irriducibili dei gruppi continui valgono sotto la condizione che gli integrali (98,1) e (98,2) convergano; in particolare, deve essere finito il « volume del gruppo » $\int d\tau_G$. Per i gruppi puntuali continui questa condizione è soddisfatta (essa non è soddisfatta, per esempio, per il cosiddetto gruppo di Lorentz che incontreremo nella teoria relativistica).

[2]) Nella terminologia matematica questi operatori si chiamano *generatori* del gruppo delle rotazioni.

presentazioni irriducibili del gruppo delle rotazioni, e a ogni j corrisponde una rappresentazione con $(2j + 1)$ dimensioni. Il numero j prende i valori interi e seminteri, cosicché la dimensione $2j + 1$ delle rappresentazioni prende tutti i valori interi 1, 2, 3, . . .

Le funzioni di base di queste rappresentazioni sono state di fatto già studiate nei §§ 56, 57 (e le matrici delle rappresentazioni sono state determinate nel § 58). La base delle rappresentazioni con un dato j è costituita dalle $2j + 1$ componenti indipendenti dello spinore simmetrico di rango $2j$ (cui è equivalente l'insieme di $2j + 1$ funzioni ψ_{jm}).

Le rappresentazioni irriducibili del gruppo delle rotazioni, corrispondenti a valori seminteri di j, si distinguono per una particolarità importante. Il fatto è che in una rotazione di angolo 2π le loro funzioni di base (componenti di uno spinore di rango dispari) cambiano segno. Ma poiché la rotazione di 2π coincide con l'elemento unità del gruppo, si arriva alla conclusione che le rappresentazioni con j seminteri sono, come si dice, *a due valori*: a ogni elemento del gruppo (a ogni rotazione intorno ad un certo asse di angolo φ, $0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi$) corrisponde in tale rappresentazione non una ma due matrici con carattere avente segno contrario[1]).

Un atomo isolato possiede, come è stato già notato, la simmetria $\boldsymbol{K}_h = \boldsymbol{K} \times \boldsymbol{C}_i$. Quindi, dal punto di vista della teoria dei gruppi, a ogni termine dell'atomo corrisponde una certa rappresentazione irriducibile del gruppo di rotazioni $\boldsymbol{K}$ (essa determina il valore del momento totale J dell'atomo) e una rappresentazione irriducibile del gruppo $\boldsymbol{C}_i$ (ciò che determina la parità dello stato)[2]).

Sottoponendo l'atomo a un campo elettrico esterno, i suoi livelli energetici si separano. Il numero dei diversi livelli che compaiono e la simmetria degli stati corrispondenti si possono determinare con il procedimento descritto nel § 96. A questo scopo occorre decomporre la rappresentazione riducibile con $2j + 1$ dimensioni del

---

[1]) Occorre specificare che le rappresentazioni a due valori del gruppo non sono rappresentazioni nel vero senso della parola, poiché sono realizzate da funzioni di base non monodrome; vedi anche § 99.

[2]) Inoltre, l'hamiltoniano dell'atomo è invariante rispetto allo scambio degli elettroni. Nell'approssimazione non relativistica, le funzioni d'onda delle coordinate e degli spin si separano, ed è possibile parlare delle rappresentazioni del gruppo delle permutazioni realizzate dalle funzioni delle coordinate. L'assegnazione di una rappresentazione irriducibile del gruppo delle permutazioni determina lo spin totale S dell'atomo (§ 63). Se invece si tiene conto delle interazioni relativistiche, la separazione delle funzioni d'onda in funzione delle coordinate e funzione dello spin è impossibile. La simmetria rispetto alle permutazioni delle coordinate e degli spin delle particelle simultaneamente non conduce ad alcuna caratteristica del termine perché il principio di Pauli ammette soltanto le funzioni d'onda totali antisimmetriche rispetto a tutti gli elettroni. Ciò corrisponde al fatto che se si tiene conto delle interazioni relativistiche, lo spin, rigorosamente parlando, non si conserva (si conserva solo il momento totale J).

gruppo di simmetria del campo esterno (realizzata dalle funzioni ψ_{JM}) in rappresentazioni irriducibili di questo gruppo. Sorge allora la necessità di conoscere i caratteri della rappresentazione realizzata dalle funzioni ψ_{JM}.

Poiché i caratteri delle rappresentazioni irriducibili degli elementi di una sola classe sono uguali, è sufficiente considerare le rotazioni attorno ad un solo asse: l'asse z. Nella rotazione di angolo φ attorno all'asse z le funzioni d'onda ψ_{JM} vengono moltiplicate, come sappiamo, per $e^{iM\varphi}$, dove M è la proiezione del momento angolare sull'asse dato. La matrice della trasformazione delle funzioni ψ_{JM} sarà quindi diagonale e il suo carattere sarà

$$\chi^{(J)}(\varphi) = \sum_{m=-J}^{J} e^{iM\varphi} = \frac{e^{i(J+1)\varphi} - e^{-iJ\varphi}}{e^{i\varphi}-1},$$

ossia[1])

$$\chi^{(J)}(\varphi) = \frac{\operatorname{sen}(J+1/2)\,\varphi}{\operatorname{sen}(\varphi/2)}. \tag{98,3}$$

Rispetto all'inversione I, tutte le funzioni ψ_{JM} con M diverse si comportano nello stesso modo: vengono moltiplicate per $+1$ o per -1 a seconda che lo stato dell'atomo sia pari o dispari. Quindi il carattere è

$$\chi^{(J)}(I) = \pm(2J+1). \tag{98,4}$$

Infine, i caratteri corrispondenti alla riflessione σ in un piano e alla roto-riflessione di angolo φ vanno calcolati scrivendo queste rappresentazioni di simmetria nella forma

$$\sigma = IC_2, \qquad S(\varphi) = IC(\pi+\varphi).$$

Soffermiamoci ancora sulle rappresentazioni irriducibili del gruppo di simmetria assiale $C_{\infty v}$. Questa questione è stata di fatto già risolta quando abbiamo esplicitato la classificazione dei termini elettronici della molecola biatomica che gode appunto della simmetria $C_{\infty v}$ (se i due atomi sono diversi). Ai termini 0^+ e 0^- (termini con $\Omega = 0$) corrispondono due rappresentazioni unidimensionali: la rappresentazione unità A_1 e la rappresentazione A_2 in cui la funzione di base è invariante rispetto a tutte le rotazioni e cambia segno nelle riflessioni nei piani σ_v. Quanto ai termini doppiamente degeneri con $\Omega = 1, 2, \ldots$, ad essi corrispondono le rappresenta-

[1]) A scanso di equivoci sottolineiamo che questa formula corrisponde alla parametrizzazione degli elementi del gruppo differente dalla parametrizzazione con gli angoli di Eulero; la trasformazione è data dalla direzione dell'asse di rotazione e dall'angolo φ di rotazione attorno a questo asse. Si può mostrare che con tale parametrizzazione l'integrazione, per esempio nella formula (98,2), deve essere fatta in $2(1-\cos\varphi)\,d\varphi\,do$, dove do è l'elemento dell'angolo solido per la direzione dell'asse di rotazione.

zioni bidimensionali che si indicano con E_1, E_2, . . . Le loro funzioni di base vengono moltiplicate per $e^{\pm i\Omega\varphi}$ in una rotazione di φ attorno all'asse, mentre in una riflessione nei piani σ_v esse si trasformano tra di loro. I caratteri di tutte queste rappresentazioni sono:

$C_{\infty v}$	E	$2C(\varphi)$	$\infty\,\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E_k	2	$2\cos k\varphi$	0

(98,5)

Le rappresentazioni irriducibili del gruppo $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_i$ si ottengono direttamente dalle rappresentazioni del gruppo $C_{\infty v}$ (e corrispondono alla classificazione dei termini di una molecola biatomica con nuclei uguali).

Se si prendono per Ω valori seminteri, le funzioni $e^{\pm i\Omega\varphi}$ realizzano allora rappresentazioni irriducibili a due valori del gruppo $C_{\infty v}$ che corrispondono ai termini di una molecola con spin semintero[1]).

§ 99. *Rappresentazioni a due valori dei gruppi puntuali finiti*

Agli stati di un sistema con spin semintero (e quindi con momento totale semintero) corrispondono rappresentazioni a due valori del gruppo puntuale di simmetria di questo sistema. Questa è una proprietà generale degli spinori che è valida perciò per i gruppi puntuali sia continui che finiti. Ne segue la necessità di trovare rappresentazioni irriducibili *a due valori* dei gruppi puntuali finiti.

Come è stato già rilevato, le rappresentazioni a due valori non sono di fatto rappresentazioni vere e proprie di un gruppo. Per esse non valgono, in particolare, le relazioni di cui si è parlato nel § 94, e quando in queste relazioni (per esempio, nella relazione (94,17) per la somma dei quadrati delle dimensioni delle rappresentazioni irriducibili) si trattava di tutte le rappresentazioni irriducibili, abbiamo preso in considerazione soltanto le vere rappresentazioni a un valore.

---

[1]) Contrariamente al gruppo delle rotazioni tridimensionale, si potrebbe ottenere qui, con una scelta appropriata dei valori frazionari di Ω, non soltanto rappresentazioni a uno e due valori, ma anche a tre valori e oltre. Ma gli autovalori fisicamente possibili del momento angolare come operatore di una rotazione infinitesima tridimensionale sono determinati dalle rappresentazioni appunto del gruppo delle rotazioni tridimensionale. Quindi, anche se possono essere determinate matematicamente, le rappresentazioni a tre (e piú) valori del gruppo delle rotazioni bidimensionale (cosí come di un gruppo di simmetria finito qualsiasi) non hanno senso fisico.

Per trovare le rappresentazioni a due valori, è opportuno applicare il procedimento artificiale seguente (*H. A. Bethe*, 1929). Introduciamo in modo puramente formale il concetto di nuovo elemento del gruppo (indichiamolo con Q) che sarà la rotazione di angolo 2π attorno ad un asse arbitrario; questo elemento differisce dall'elemento unità ma coincide con E se applicato due volte di seguito $Q^2 = E$. Conformemente a ciò, le rotazioni C_n attorno ad assi di simmetria di ordine n daranno trasformazioni identiche soltanto se sono applicate $2n$ volte (e non n volte):

$$C_n^n = Q, \qquad C_n^{2n} = E. \tag{99,1}$$

L'inversione I, come elemento che commuta con ogni rotazione, deve dare sempre, se applicata due volte, E. Ma la doppia riflessione in un piano sarà uguale a Q, anziché ad E:

$$\sigma^2 = Q, \qquad \sigma^4 = E \tag{99,2}$$

(ciò segue dal fatto che una riflessione può essere scritta nella forma $\sigma_h = IC_2$). Otteniamo per risultato un insieme di elementi che costituiscono un gruppo di simmetria puntuale fittizio il cui ordine è doppio dell'ordine del gruppo iniziale; questi gruppi li chiameremo gruppi puntuali *doppi*. Le rappresentazioni a due valori di un vero gruppo puntuale saranno evidentemente a un valore, cioè le vere rappresentazioni del gruppo doppio corrispondente, cosicché per trovarle si possono applicare i metodi soliti.

Il numero di classi nel gruppo doppio è piú grande che nel gruppo iniziale (ma in generale non il doppio). L'elemento Q commuta con tutti gli altri elementi del gruppo[1]) e, di conseguenza, costituisce sempre una classe da solo. Se l'asse di simmetria è bilaterale, questo significa nel gruppo doppio che gli elementi C_n^k e $C_n^{2n-k} = QC_n^{n-k}$ sono coniugati. Ne segue che in presenza di assi del secondo ordine la ripartizione degli elementi in classi dipende anche dal fatto che questi assi sono bilaterali (nei gruppi puntuali ordinari questo è inessenziale, poiché C_2 coincide con l'inverso C_2^{-1}).

Cosí, nel gruppo T gli assi del secondo ordine sono equivalenti e ciascuno di essi è bilaterale, mentre gli assi del terzo ordine sono equivalenti ma non bilaterali. Quindi i 24 elementi del gruppo doppio T'[2]) sono distribuiti in 7 classi: E, Q, una classe di tre rotazioni C_2 e di tre C_2Q, le classi $4C_3$, $4C_3^2$, $4C_3Q$, $4C_3^2Q$.

Del numero di tutte le rappresentazioni irriducibili del gruppo puntuale doppio fanno parte, primo, le rappresentazioni coincidenti con le rappresentazioni a un valore del gruppo semplice (all'elemento

---

[1]) Questo è evidente per le rotazioni e l'inversione; per la riflessione in un piano questo risulta dal fatto che una riflessione si può rappresentare sotto forma di prodotto di un'inversione e di una rotazione.

[2]) Distingueremo i gruppi doppi ponendo un apice al simbolo del gruppo ordinario.

Q, cosí come ad E, corrisponde allora la matrice unità), e, secondo, le rappresentazioni a due valori del gruppo semplice, corrispondendo la matrice unità negativa all'elemento Q proprio quest'ultime rappresentazioni ci interessano ora. I gruppi doppi C'_n ($n = 1, 2, 3, 4, 6$) e S'_4, cosí come i gruppi semplici corrispondenti, sono gruppi ciclici[1]). Tutte le loro rappresentazioni irriducibili sono unidimensionali e possono essere trovate, come si è visto nel § 95.

Le rappresentazioni irriducibili dei gruppi D'_n (o dei gruppi isomorfi C'_{nv}) si possono trovare con lo stesso procedimento che per i gruppi semplici corrispondenti. Queste rappresentazioni sono realizzate da funzioni della forma $e^{\pm ik\varphi}$, dove φ è l'angolo di rotazione attorno all'asse di ordine n e si prendono per k valori seminteri (i valori interi corrispondono alle rappresentazioni ordinarie a un valore). Le rotazioni attorno agli assi orizzontali del secondo ordine trasformano queste funzioni tra loro, e in una rotazione C_n vengono moltiplicati per $e^{\pm 2\pi ik/n}$.

Un po' piú difficile è trovare le rappresentazioni dei gruppi doppi cubici. I 24 elementi del gruppo T' sono ripartiti in sette classi. Ci sono quindi in tutto sette rappresentazioni irriducibili di cui quattro coincidono con le rappresentazioni del gruppo semplice T. La somma dei quadrati delle dimensioni delle restanti tre rappresentazioni deve essere uguale a 12 da cui troviamo che sono tutte bidimensionali. Poiché gli elementi C_2 e C_2Q appartengono alla stessa classe, si ha $\chi(C_2) = \chi(C_2Q) = -\chi(C_2)$, da cui concludiamo che in tutte e tre le rappresentazioni $\chi(C_2) = 0$. Inoltre, tra le tre rappresentazioni almeno una deve essere reale, poiché le rappresentazioni complesse devono essere coniugate a coppia. Consideriamo questa rappresentazione e supponiamo che la matrice dell'elemento C_3 sia ridotta alla forma diagonale (siano a_1, a_2 i suoi elementi diagonali). Poiché $C_3^3 = Q$, si ha $a_1^3 = a_2^3 = -1$. Perché $\chi(C_3) = a_1 + a_2$ sia reale, occorre porre $a_1 = e^{\pi i/3}$, $a_2 = e^{-\pi i/3}$. Da cui troviamo che $\chi(C_3) = 1$, $\chi(C_3^2) = a_1^2 + a_2^2 = -1$. Abbiamo cosí trovato una delle rappresentazioni cercate. Componendo i suoi prodotti diretti con due rappresentazioni unidimensionali coniugate complesse del gruppo T, troviamo le altre due rappresentazioni.

Con ragionamenti analoghi sui quali non insisteremo qui si possono trovare le rappresentazioni del gruppo O'. Nella tabella riassuntiva 8 si danno i caratteri delle rappresentazioni dei gruppi doppi citati (sono date solo le rappresentazioni corrispondenti alle rappresentazioni a due valori dei gruppi ordinari). I gruppi doppi isomorfi hanno le stesse rappresentazioni.

Gli altri gruppi puntuali o sono isomorfi ai gruppi considerati o si ottengono moltiplicando gli ultimi per il gruppo C_i, cosicché

---

[1]) I gruppi $S'_2 = C'_i$, $S'_6 = C'_{3i}$ contenenti l'inversione I sono gruppi abeliani ma non ciclici.

Tabella 8

Rappresentazioni a due valori dei gruppi puntuali

D_2'	E	Q			$C_2^{(x)}$ $C_2^{(x)}Q$	$C_2^{(y)}$ $C_2^{(y)}Q$	$C_2^{(z)}Q$ $C_2^{(z)}Q$		
E'	2	-2			0	0	0		
D_3'	E	Q			C_3 C_3^2Q	C_3^2 C_3Q	$3U_2$	$3U_2Q$	
E_1'	1	-1			-1	1	i	$-i$	
	1	-1			-1	1	$-i$	i	
E_2'	2	-2			1	-1	0	0	
D_6'	E	Q	C_2 C_2Q	C_3 C_3^2Q	C_3^2 C_3Q	C_6 C_6^5Q	C_6^5 C_6Q	$3U_2$ $3U_2Q$	$3U_2'$ $3U_2'Q$
E_1'	2	-2	0	1	-1	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	0
E_2'	2	-2	0	1	-1	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	0
E_3'	2	-2	0	-2	2	0	0	0	0
D_4'	E	Q	C_2 C_2Q	C_4 C_4^3Q	C_4^3 C_4Q	$2U_2$ $2U_2Q$	$2U_2'$ $2U_2'Q$		
E_1'	2	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0		
E_2'	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0		
T'	E	Q	$4C_3$	$4C_3^2$	$4C_3Q$	$4C_3^2Q$	$3C_2$ $3C_2Q$		
E'	2	-2	1	-1	-1	1	0		
G'	2	-2	ε	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon$	ε^2	0		
	2	-2	ε^2	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^2$	ε	0		
O'	E	Q	$4C_3$ $4C_3^2Q$	$4C_3^2$ $4C_3Q$	$3C_4^2$ $3C_4^2Q$	$3C_4$ $3C_4^3Q$	$3C_4^3$ $3C_4Q$	$6C_2$ $6C_2Q$	
E_1'	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	
E_2'	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	
G'	4	-4	-1	1	0	0	0	0	

le loro rappresentazioni non necessitano di un calcolo particolare.

Per le stesse ragioni che per le rappresentazioni ordinarie, due rappresentazioni a due valori complesse coniugate devono essere considerate dal punso di vista fisico come una rappresentazione dirriducibile con dimensione doppia. Le rappresentazioni a due valoi

unidimensionali vanno raddoppiate anche se i loro caratteri sono reali. Il fatto è che (vedi § 60) nei sistemi con spin semintero le funzioni d'onda complesse coniugate sono linearmente indipendenti. Quindi, se abbiamo una rappresentazione a due valori unidimensionale con caratteri reali[1]) (realizzata da una certa funzione ψ), anche se la funzione complessa coniugata ψ^* si trasforma secondo la stessa rappresentazione, si può affermare che ψ e ψ^* sono linearmente indipendenti. Poiché, d'altra parte, le funzioni d'onda complesse coniugate devono corrispondere a uno stesso livello energetico, si vede che nelle applicazioni fisiche una tale rappresentazione deve essere raddoppiata.

Tutto quanto detto nel § 97 sul modo di determinare le regole di selezione per gli elementi di matrice delle diverse grandezze fisiche f resta valido anche per gli stati del sistema con spin semintero, salvo una modifica che riguarda solo gli elementi di matrice diagonali (rispetto all'energia). Ripetendo le considerazioni esposte alla fine del § 97 e applicando ora le formule (60,2) e (60,3), troviamo che se la grandezza f è pari o dispari rispetto all'inversione del tempo, per trovare le regole di selezione occorre considerare il prodotto antisimmetrico $\{D^{(\alpha)2}\}$ o simmetrico $[D^{(\alpha)2}]$ della rappresentazione $D^{(\alpha)}$, contrariamente alla regola formulata nel § 97 che vale per i sistemi con spin intero[2]).

PROBLEMA

Determinare in che modo sono separati i livelli di un atomo (con dati valori del momento totale J) che si trova in un campo che gode di simmetria cubica O[3]).

Soluzione. Le funzioni d'onda degli stati dell'atomo con momento J e con valori M_J diversi realizzano una rappresentazione riducibile con $(2J+1)$ dimensioni del gruppo O i cui caratteri sono determinati dalla formula (98,3). Scomponendo questa rappresentazione in parti irriducibili (a un valore per J intero o a due valori per J semintero), determiniamo cosí la separazione cercata (vedi § 96). Elenchiamo le parti irriducibili delle rappresentazioni corrispondenti ad alcuni fra i primi valori di J:

$J=0$	$1/2$	1	$3/2$	2	$5/2$	3
A_1	E_1'	F_1	G'	$E+F_2$	$E_2'+G'$	$A_2+F_1+F_2$

[1]) I gruppi C_n' con n dispari hanno tali rappresentazioni; i loro caratteri sono $\chi(C_n^k)=(-1)^k$.

[2]) Circa l'applicazione di queste regole osserviamo che nel caso delle rappresentazioni a due valori la rappresentazione unità è contenuta nel prodotto antisimmetrico, e non in quello simmetrico, della rappresentazione per sé stessa. Per una rappresentazione a due valori con dimensione 2 il prodotto $\{D^{(\alpha)2}\}$ coincide semplicemente con la rappresentazione unità.

[3]) Si può trattare, per esempio, di un atomo in un reticolo cristallino. Osserviamo che la presenza o l'assenza di un centro di simmetria nel gruppo di simmetria del campo esterno non ha importanza per la questione considerata, poiché il comportamento della funzione d'onda in un'inversione (parità del livello) non ha relazione con il momento J.

Capitolo XIII

MOLECOLE POLIATOMICHE

§ 100. *Classificazione delle oscillazioni molecolari*

L'applicazione della teoria dei gruppi alle molecole poliatomiche permette anzitutto di risolvere il problema della classificazione dei loro termini elettronici, cioè dei livelli energetici per una data configurazione dei nuclei. Essi vengono classificati in base alle rappresentazioni irriducibili del gruppo di simmetria puntuale di cui gode la configurazione dei nuclei considerata. Occorre però sottolineare il fatto evidente che la classificazione cosí ottenuta si riferisce appunto alla precisa configurazione dei nuclei considerata, perché la simmetria della configurazione si altera in generale, in seguito ad uno spostamento dei nuclei. Di solito si considera una configurazione corrispondente alla posizione di equilibrio dei nuclei. In questo caso, la classificazione continua ancora ad avere un certo senso anche per piccole oscillazioni dei nuclei, ma ovviamente perde senso se le oscillazioni non si possono considerare come piccole.

Nella molecola biatomica non abbiamo incontrato questo problema poiché la sua simmetria assiale si conserva ovviamente in ogni spostamento dei nuclei. Una situazione analoga si ha anche per le molecole triatomiche. I tre nuclei si trovano sempre in uno stesso piano che è piano di simmetria della molecola. Quindi la classificazione dei termini elettronici di una molecola triatomica rispetto a questo piano (simmetria o antisimmetria delle funzioni d'onda rispetto alla riflessione nel piano) è sempre possibile.

Per i termini elettronici fondamentali delle molecole poliatomiche vale una regola empirica secondo la quale, nella maggior parte delle molecole, la funzione d'onda dello stato elettronico fondamentale gode di simmetria completa (questa regola è stata già ricordata nel § 78 per le molecole biatomiche). In altre parole, essa è invariante rispetto a tutti gli elementi del gruppo di simmetria della molecola, cioè appartiene alla rappresentazione irriducibile unità del gruppo.

L'applicazione dei metodi della teoria dei gruppi è particolarmente significativa nello studio delle oscillazioni molecolari (*E. Wigner*, 1930). Allo studio quantistico di questo problema bisogna pre-

mettere una considerazione puramente classica delle oscillazioni di una molecola, come sistema costituito da un certo numero di particelle interagenti (nuclei).

Come è noto dalla meccanica (vedi vol. I, *Meccanica*, §§ 23, 24), un sistema di N particelle (non allineate su una retta) possiede $3N - 6$ gradi di libertà d'oscillazione; del numero totale $3N$ di gradi di libertà, tre corrispondono al moto traslazionale e tre al moto rotazionale del sistema in blocco[1]). L'energia di un sistema di particelle che compiono piccole oscillazioni può essere scritta come segue:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,k} m_{ik} \dot{u}_i \dot{u}_k + \frac{1}{2} \sum_{ik} k_{ik} u_i u_k, \tag{100,1}$$

dove m_{ik}, k_{ik} sono coefficienti costanti, e u_i le componenti dei vettori degli spostamenti delle particelle dalla loro posizione di equilibrio (gli indici i, k numeràno sia le componenti dei vettori che le particelle stesse). Con una trasformazione lineare appropriata delle grandezze u_i si possono escludere dalla (100,1) le coordinate corrispondenti al moto traslazionale e rotazionale del sistema, e si possono scegliere le coordinate del moto oscillazionale in modo tale che ambedue le forme quadratiche nella (100,1) si riducano ad una somma di quadrati. Normalizzando queste coordinate in modo tale da uguagliare all'unità tutti i coefficienti nell'espressione dell'energia cinetica, otteniamo l'energia oscillazionale nella forma

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \dot{Q}^2_{\alpha i} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \omega^2_{\alpha} \sum_{i} Q^2_{\alpha i}. \tag{100,2}$$

Le coordinate oscillazionali $Q_{\alpha i}$ si dicono *normali*; ω_α sono le frequenze delle oscillazioni indipendenti corrispondenti a queste coordinate. Può avvenire che a talune coordinate normali corrisponda una stessa frequenza (che è detta allora *multipla*); l'indice α della coordinata normale corrisponde al numero della frequenza, e l'indice $i = 1, 2, \ldots, f_\alpha$ numera le coordinate relative a una stessa frequenza (f_α è la molteplicità della frequenza).

L'espressione (100,2) per l'energia della molecola deve essere invariante rispetto alle trasformazioni di simmetria. Questo significa che, in ogni trasformazione del gruppo di simmetria puntuale della molecola, le coordinate normali $Q_{\alpha i}$, $i = 1, 2, \ldots, f_\alpha$ (per ogni dato α) si trasformano linearmente tra di loro, e in modo tale che la somma dei quadrati $\sum_i Q^2_{\alpha i}$ resti invariata. In altre parole,

[1]) Se tutte le particelle sono allineate su una retta, il numero di gradi di libertà d'oscillazione è $3N - 5$ (alla rotazione corrispondono allora due coordinate in tutto, perché non ha senso parlare della rotazione di una molecola lineare attorno al suo asse).

le coordinate normali relative a ogni data frequenza propria delle oscillazioni della molecola realizzano una certa rappresentazione irriducibile del suo gruppo di simmetria; la molteplicità della frequenza determina la dimensione della rappresentazione. L'irriducibilità segue dalle stesse considerazioni fatte nel § 96 a proposito delle soluzioni dell'equazione di Schrödinger. La coincidenza delle frequenze corrispondenti a due rappresentazioni irriducibili diverse sarebbe un fatto casuale improbabile. È necessario fare qui di nuovo una riserva: poiché le coordinate fisiche normali sono, per la loro natura, grandezze reali, due rappresentazioni complesse coniugate corrispondono allora a una frequenza propria con molteplicità doppia.

Queste considerazioni consentono di classificare le frequenze proprie di una molecola senza risolvere il difficile problema della determinazione concreta delle sue coordinate normali. A questo scopo bisogna prima trovare (con un procedimento che verrà dato piú avanti) la rappresentazione realizzata contemporaneamente da tutte le coordinate oscillazionali (la chiameremo *rappresentazione oscillazionale totale*), questa rappresentazione è riducibile e, scomponendola in parti irriducibili, determineremo cosí la molteplicità delle frequenze proprie e le proprietà di simmetria delle oscillazioni corrispondenti. È possibile allora che una stessa rappresentazione irriducibile entri piú volte nella rappresentazione totale; questo significa che esistono piú frequenze diverse della stessa molteplicità con oscillazioni di uguale simmetria.

Per trovare la rappresentazione oscillazionale totale, partiamo dal fatto che i caratteri della rappresentazione sono invarianti rispetto ad una trasformazione lineare delle funzioni di base. Per calcolarli, si possono perciò usare come funzioni di base non le coordinate normali, ma semplicemente le componenti u_i degli spostamenti dei nuclei dalla loro posizione di equilibrio.

Prima di tutto è evidente che nel calcolare il carattere di un elemento G del gruppo puntuale occorre considerare solo i nuclei che (o meglio, le cui posizioni di equilibrio) restano fissi nella trasformazione di simmetria considerata. Infatti, se nella rotazione considerata o nella riflessione G il nucleo 1 va ad occupare una nuova posizione dove prima si trovava il nucleo identico 2, questo significa che nell'operazione G lo spostamento del nucleo 1 si trasforma mediante lo spostamento del nucleo 2. In altre parole, non ci saranno ovviamente elementi diagonali nelle righe della matrice G_{ik} corrispondenti a questo nucleo (cioè al suo spostamento u_i). Per quanto riguarda le componenti dello spostamento del nucleo la cui posizione di equilibrio non subisce l'operazione G, esse si trasformano fra di loro, cosicché possono essere considerate indipendentemente dai vettori di spostamento degli altri nuclei.

Consideriamo prima la rotazione $C(\varphi)$ di angolo attorno ad un certo asse di simmetria. Siano u_x, u_y, u_z le componenti dello spo-

stamento di un nucleo la cui posizione di equilibrio si trova sull'asse stesso e, di conseguenza, non è toccata dalla rotazione. Nella rotazione queste componenti si trasformano come anche le componenti di qualsiasi vettore ordinario (polare) secondo le formule (l'asse z coincide con l'asse di simmetria)

$$u'_x = u_x \cos\varphi + u_y \operatorname{sen}\varphi,$$
$$u'_y = -u_x \operatorname{sen}\varphi + u_y \cos\varphi,$$
$$u'_z = u_z.$$

Il carattere, ossia la somma dei termini diagonali della matrice di trasformazione, è uguale a $1+2\cos\varphi$. Se si hanno in tutto N_C nuclei sul dato asse, il carattere totale è

$$N_C(1+2\cos\varphi). \qquad (100,3)$$

Ma questo carattere corrisponde alla trasformazione di tutti i $3N$ spostamenti u_i; occorre perciò separare la parte corrispondente alle trasformazioni dello spostamento traslazionale e della rotazione (piccola) della molecola in blocco. Lo spostamento traslazionale è determinato dal vettore di spostamento U del centro di inerzia della molecola; la parte corrispondente del carattere è quindi uguale a $1+2\cos\varphi$. Quanto alla rotazione della molecola in blocco, essa è determinata dal vettore $\delta\Omega$ dell'angolo di rotazione[1]). Il vettore $\delta\Omega$ è un vettore assiale; ma nei confronti delle rotazioni del sistema di coordinate un vettore assiale si comporta come un vettore polare. Quindi al vettore $\delta\Omega$ corrisponde pure lo stesso carattere $1 \times 2\cos\varphi$. Di conseguenza, dobbiamo sottrarre in tutto dalla (100,3) la grandezza $2(1 \times 2\cos\varphi)$. In tal modo, troviamo finalmente il carattere $\chi(C)$ della rotazione $C(\varphi)$ nella rappresentazione oscillazionale totale:

$$\chi(C) = (N_C - 2)(1+2\cos\varphi). \qquad (100,4)$$

Il carattere dell'elemento unità E è, evidentemente, uguale al numero totale di gradi di libertà oscillazionali: $\chi(E) = 3N - 6$ (ciò che si ottiene anche dalla (100,4) per $N_C = N$, $\varphi = 0$).

Calcoliamo in modo analogo il carattere della trasformazione di roto-riflessione $S(\varphi)$ (rotazione di angolo φ attorno all'asse z e riflessione nel piano xy). In questa trasformazione il vettore si

---

[1]) Come è noto, un angolo di rotazione piccola può essere considerato come vettore $\delta\Omega$ uguale in valore assoluto all'angolo di rotazione e diretto lungo l'asse di rotazione nella direzione determinata dalla regola della vite. Il vettore $\delta\Omega$ cosí definito è evidentemente assiale.

trasforma secondo le formule

$$u'_x = u_x \cos\varphi + u_y \operatorname{sen}\varphi,$$
$$u'_y = -u_x \operatorname{sen}\varphi + u_y \cos\varphi,$$
$$u'_z = -u_z,$$

cui corrisponde il carattere uguale a $(-1 + 2\cos\varphi)$. Quindi il carattere della rappresentazione realizzata da tutti i $3N$ spostamenti u_i è uguale a

$$N_S(-1 + 2\cos\varphi), \tag{100,5}$$

dove N_S è il numero dei nuclei non toccati dall'operazione $S(\varphi)$ (questo numero può, evidentemente essere zero o uno). Al vettore $\mathbf{U}$ di spostamento del centro di inerzia corrisponde il carattere $(-1 \times 2\cos\varphi)$. Quanto al vettore $\delta\,\Omega$, esso, essendo un vettore assiale, non cambia nell'inversione del sistema di coordinate; d'altra parte, la trasformazione di roto-riflessione $S(\varphi)$ può essere rappresentata nella forma

$$S(\varphi) = C(\varphi)\,\sigma_h = C(\varphi)\,C_2 I = C(\pi + \varphi)\,I,$$

ossia come una rotazione di angolo $\pi + \varphi$ seguita da un'inversione. Quindi il carattere della trasformazione $S(\varphi)$ applicata al vettore $\delta\Omega$ è uguale al carattere della trasformazione $C(\pi + \varphi)$ applicata a un vettore ordinario, cioè uguale a $1 + 2\cos \times (\pi + \varphi) = 1 - 2\cos\varphi$. La somma $(-1 + 2\cos\varphi) + (1 - 2\cos\varphi)$ è uguale a zero, cosicché siamo giunti al risultato che l'espressione (100,5) è direttamente uguale al carattere $\chi(S)$ cercato della trasformazione di roto-riflessione $S(\varphi)$ nella rappresentazione oscillazionale totale:

$$\chi(S) = N_S(-1 + 2\cos\varphi). \tag{100,6}$$

In particolare, il carattere della riflessione in un piano ($\varphi = 0$) è uguale a $\chi(\sigma) = N$, e il carattere dell'inversione è ($\varphi = \pi$) : $\chi(I) = -3N_I$.

Dopo aver determinato i caratteri χ della rappresentazione oscillazionale totale non resta che scomporla in rappresentazioni irriducibili, ciò che si può fare, secondo la formula (94,16), mediante le tabelle dei caratteri date nel § 95 (vedi problemi di questo paragrafo).

Per la classificazione delle oscillazioni di una molecola lineare non c'è bisogno di ricorrere alla teoria dei gruppi. Il numero totale di gradi di libertà oscillazionali è $3N - 5$. Fra le oscillazioni vanno distinte quelle per cui gli atomi restano su una retta da quelle per cui questa condizione non è realizzata[1]). Il numero di gradi di

[1]) Se la molecola è simmetrica rispetto al suo punto di mezzo, si ha una nuova caratteristica supplementare delle oscillazioni sulla quale ritorneremo nel problema 10 di questo paragrafo.

libertà nel moto di N particelle lungo una retta è uguale a N; fra questi gradi uno corrisponde allo spostamento traslazionale della molecola in blocco. Quindi il numero delle coordinate normali delle oscillazioni che lasciano gli atomi su una retta, è $N - 1$; ad esse corrispondono, in generale, $N - 1$ frequenze proprie diverse. Le altre $(3N - 5) - (N - 1) = 2N - 4$ coordinate normali si riferiscono alle oscillazioni che alterano la linearità della molecola; ad esse corrispondono $N - 2$ frequenze doppie diverse (a ogni frequenza corrispondono due coordinate normali corrispondenti ad oscillazioni identiche in due piani ortogonali)[1])

PROBLEMI

1. Classificare le oscillazioni normali della molecola NH_3 (piramide regolare con atomo N al vertice e atomi H agli angoli della base; fig. 41).

Soluzione. Il gruppo di simmetria puntuale della molecola è C_{3v}. Le rotazioni attorno all'asse ternario lasciano fisso un solo atomo (N), e le riflessioni

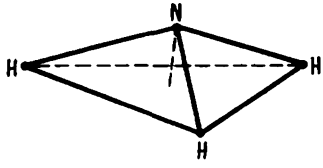


Fig. 41

nei piani due atomi (N è uno degli atomi H). Mediante le formule (100,4) e (100,6) troviamo i caratteri della rappresentazione oscillazionale totale:

$$\begin{array}{ccc} E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ \hline 6 & 0 & 2 \end{array}.$$

Scomponendo questa rappresentazione in parti irriducibili, troviamo che essa contiene due volte la rappresentazione A_1 e due volte E. Cosí, ci sono due frequenze semplici, corrispondenti alle oscillazioni del tipo A_1 che conservano la simmetria totale della molecola (le cosiddette oscillazioni completamente simmetriche), e due frequenze doppie, corrispondenti alle coordinate normali che si trasformano fra di loro secondo la rappresentazione E.

2. Lo stesso problema per la molecola H_2O (fig. 42).

Soluzione. Il gruppo di simmetria è C_{2v}. La trasformazione C_2 lascia fisso l'atomo O, la trasformazione σ_v (riflessione nel piano della molecola) tutti i tre atomi, e la riflessione σ_v' soltanto l'atomo O. I caratteri della rappresentazione totale sono

$$\begin{array}{cccc} E & C_2 & \sigma_v & \sigma_v' \\ \hline 3 & 1 & 3 & 1 \end{array}.$$

---

[1]) Usando le notazioni delle rappresentazioni irriducibili del gruppo $C_{\infty v}$ (§ 98), si può dire che ci sono $N - 1$ oscillazioni del tipo A_1 ed $N - 2$ oscillazioni del tipo E_1.

Questa rappresentazione si scompone in rappresentazioni irriducibili: $2A_1$, $1B_1$, cioè due oscillazioni completamente simmetriche e una con simmetria determinata dalla rappresentazione B_1; tutte le frequenze sono semplici (nella fig. 42 sono rappresentate le oscillazioni normali corrispondenti).

3. Lo stesso problema per la molecola $CHCl_3$ (fig. 43,*a*).

Soluzione. Il gruppo di simmetria della molecola è C_{3v}. Troviamo allo stesso modo che ci sono tre oscillazioni completamente simmetriche A_1 e tre oscillazioni doppie del tipo E.

4. Lo stesso problema per la molecola CH_4 (l'atomo C si trova al centro e gli atomi H si trovano ai vertici del tetraedro; fig. 43,*b*).

Soluzione. La simmetria della molecola è T_d. Le oscillazioni sono $1A_1$, $1E$ e $2F_2$.

5. Lo stesso problema per la molecola C_6H_6 (fig. 43,*c*).

Soluzione. La simmetria della molecola è D_{6h}. Le oscillazioni sono:

$2A_{1g}$, $1A_{2g}$, $1A_{2u}$, $1B_{1g}$, $1B_{1u}$, $1B_{2g}$, $3B_{2u}$, $1E_{1g}$, $3E_{1u}$, $4E_{2g}$, $2E_{2u}$.

6. Lo stesso problema per la molecola OsF_8 (l'atomo Os si trova al centro, gli atomi F si trovano ai vertici del cubo, fig. 43,*d*).

Soluzione. La simmetria della molecola è O_h. Le oscillazioni sono:

$$1A_{1g},\ 1A_{2u},\ 1E_g,\ 1E_u,\ 2F_{1u},\ 2F_{2g},\ 1F_{2u}.$$

7. Lo stesso problema per la molecola UF_6 (l'atomo U si trova al centro, gli atomi F si trovano ai vertici dell'ottaedro, fig. 43,*e*).

Soluzione. La simmetria della molecola è O_h. Le oscillazioni sono:

$$1A_{1g},\ 1E_g,\ 2F_{1u},\ 1F_{2g},\ 1F_{2u}.$$

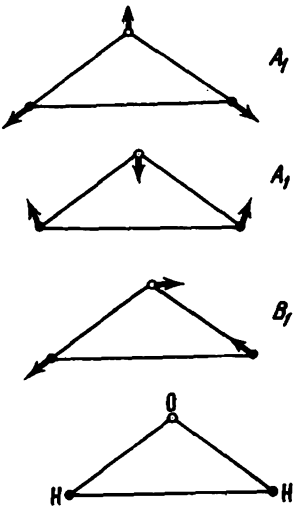


Fig. 42

8. Lo stesso problema per la molecola C_2H_6 (fig. 43,*f*).

Soluzione. La simmetria della molecola è D_{3d}. Le oscillazioni sono:

$$3A_{1g},\ 1A_{1u},\ 2A_{2u},\ 3E_g,\ 3E_u$$

9. Lo stesso problema per la molecola C_2H_4 (fig. 43,*g*; tutti gli atomi sono in uno stesso piano).

Soluzione. La simmetria della molecola è D_{2h}. Le oscillazioni sono:

$$3A_{1g},\ 1A_{1u},\ 2B_{1g},\ 1B_{1u},\ 2B_{3u},\ 1B_{2g},\ 2B_{2u}$$

(gli assi delle coordinate sono stati scelti come è rappresentato nella figura).

10. Lo stesso problema per una molecola lineare di N atomi, simmetrica rispetto al suo punto di mezzo.

Soluzione. Alla classificazione delle oscillazioni di una molecola lineare considerata nel testo si aggiunge la classificazione secondo il comportamento nell'inversione rispetto al centro. Occorre distinguere i casi in cui N è pari o dispari.

Se N è pari ($N = 2p$), non c'è nessun atomo al centro della molecola. Dando ai p atomi di una metà della molecola spostamenti indipendenti lungo la retta, e agli altri p atomi gli spostamenti uguali ma opposti, troviamo che p delle

oscillazioni che lasciano gli atomi sulla retta sono simmetriche rispetto al centro, le altre $(2p - 1) - p = p - 1$ oscillazioni di questo tipo sono antisimmetriche rispetto al centro. Inoltre, p atomi hanno $2p$ gradi di libertà per movimenti in cui gli atomi non restano su una retta. Dando agli atomi simmetricamente disposti spostamenti uguali ed opposti, otterremo $2p$ oscillazioni simmetriche; bisogna sottrarre, però, da questo numero due oscillazioni corrispondenti alla

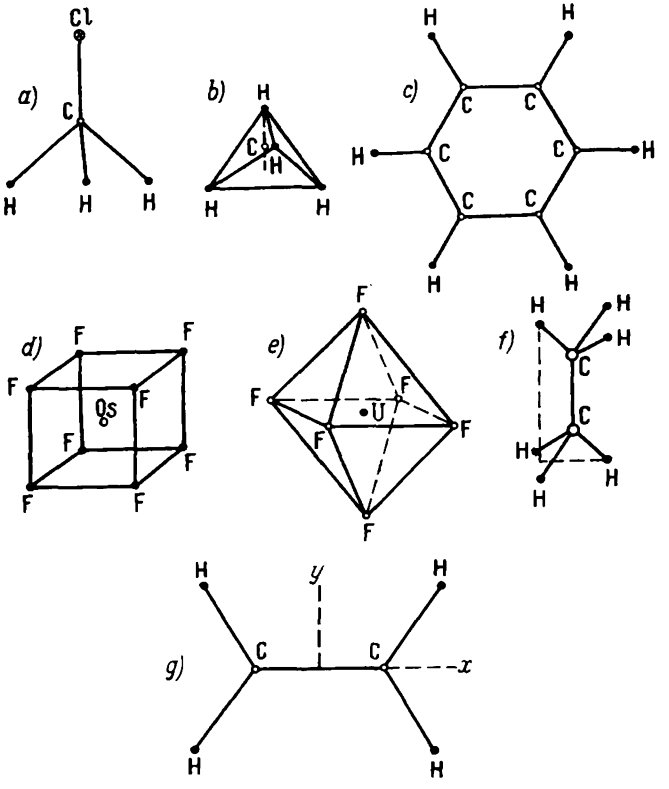


Fig. 43

rotazione della molecola. In tal modo, ci sono $p - 1$ frequenze doppie delle oscillazioni che fanno uscire gli atomi dalla retta e simmetriche rispetto al centro e altrettante oscillazioni antisimmetriche $((2p - 2) - (p - 1) = p - 1)$. Usando le notazioni delle rappresentazioni irriducibili del gruppo $D_{\infty h}$ (vedi fine del § 98), si può dire che ci sono p oscillazioni del tipo A_{1g} e $(p - 1)$ oscillazioni di ciascuno dei tipi A_{1u}, E_{1g}, E_{1u}.

Se N è dispari $(N = 2p + 1)$, da considerazioni analoghe segue che ci sono p oscillazioni di ciascuno dei tipi: A_{1g}, A_{1u}, E_{1u} e $(p - 1)$ oscillazioni del tipo E_{1g}.

§ 101. *Livelli energetici oscillazionali*

Lo studio dell'energia oscillazionale di una molecola nella meccanica quantistica si effettua determinando gli autovalori dell'hamiltoniano

$$\hat{H}^{(v)} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{i=1}^{f_\alpha} (\hat{P}_{\alpha i}^2 + \omega_\alpha^2 Q_{\alpha i}^2), \tag{101,1}$$

dove $P_{\alpha i} = -ih\partial/\partial Q_{\alpha i}$ sono operatori delle quantità di moto, corrispondenti alle coordinate normali $Q_{\alpha i}$. Poiché questo hamiltoniano si scompone nella somma di termini indipendenti (espressione fra parentesi), i livelli energetici sono rappresentati dalle somme

$$E^{(v)} = \hbar \sum_{\alpha} \omega_\alpha \sum_{i} \left(v_{\alpha i} + \frac{1}{2}\right) = \sum_{\alpha} \hbar\omega_\alpha \left(v_\alpha + \frac{f_\alpha}{2}\right), \tag{101,2}$$

dove $v_\alpha = \sum_i v_{\alpha i}$, e f_α è la molteplicità della frequenza ω_α. Le funzioni d'onda sono rappresentate dai prodotti delle funzioni d'onda corrispondenti di oscillatori lineari armonici

$$\psi = \prod_{\alpha} \psi_\alpha, \tag{101,3}$$

dove

$$\psi_\alpha = \text{costante} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} c_\alpha^2 \sum_i Q_{\alpha i}^2\right) \prod_i H_{v_{\alpha i}}(c_\alpha Q_{\alpha i}); \tag{101,4}$$

H_v indica un polinomio di Hermite di ordine v e $c_\alpha = \sqrt{\omega_\alpha/\hbar}$.

Se fra le frequenze ω_α ce ne sono di multiple, i livelli energetici oscillazionali sono, in generale, degeneri. L'energia (101,2) dipende solo dalle somme $v_\alpha = \sum_i v_{\alpha i}$. Quindi la molteplicità di degenerazione del livello è uguale al numero di modi in cui si può ottenere l'insieme dato di numeri v_α a partire dai numeri $v_{\alpha i}$. Per un solo numero v_α esso è uguale a[1])

$$\frac{(v_\alpha + f_\alpha - 1)!}{v_\alpha!\,(f_\alpha - 1)!}.$$

L'ordine totale di degenerazione è quindi uguale a

$$\prod_{\alpha} \frac{(v_\alpha + f_\alpha - 1)!}{v_\alpha!\,(f_\alpha - 1)!}. \tag{101,5}$$

---

[1]) Questo è il numero di modi in cui si possono distribuire v_α sferette in f_α caselle.

Per le frequenze doppie i fattori di questo prodotto sono $v_\alpha + 1$, e per le frequenze triple $\frac{1}{2}(v_\alpha + 1)(v_\alpha + 2)$.

È da tener presente che questa degenerazione si verifica soltanto se si considerano le oscillazioni puramente armoniche. Se nell'hamiltoniano si tiene conto dei termini di grado superiore secondo le coordinate normali (anarmonicità delle oscillazioni), la degenerazione viene, in generale, rimossa, anche se non completamente (per i particolari, vedi il § 104).

Le funzioni d'onda (101,3) relative a uno stesso termine oscillazionale degenere realizzano una certa rappresentazione (in generale riducibile) del gruppo di simmetria della molecola. Ma le funzioni relative a frequenze diverse si trasformano indipendentemente le une dalle altre. Quindi la rappresentazione realizzata da tutte le funzioni (101,3) è il prodotto delle rappresentazioni realizzate dalle funzioni (101,4), cosicché è sufficiente considerare soltanto queste ultime.

Il fattore esponenziale nella (101,4) è invariante rispetto a tutte le trasformazioni di simmetria. Nei polinomi di Hermite i termini di ogni grado dato si trasformano solo tra di loro (la trasformazione di simmetria non cambia, evidentemente, il grado di ogni termine). Poiché, d'altra parte, ogni polinomio di Hermite è completamente determinato dal suo termine di grado superiore, scrivendo $\prod_{i=1}^{f_\alpha} H_{v_{\alpha i}}(c_\alpha Q_{\alpha i}) = \text{costante} \cdot Q_{\alpha 1}^{v_{\alpha 1}} Q_{\alpha 2}^{v_{\alpha 2}} \ldots Q_{\alpha f_\alpha}^{v_{\alpha f_\alpha}} + \text{termini}$ di grado inferiore, è sufficiente considerare solo il termine di grado piú elevato.

Le funzioni per cui la somma $v_\alpha = \sum_i v_{\alpha i}$ ha lo stesso valore si riferiscono a uno stesso termine. In tal modo, abbiamo una rappresentazione realizzata da prodotti di v_α grandezze $Q_{\alpha i}$; questo non è altro che il prodotto simmetrico (vedi § 94) v_α volte per se stessa della rappresentazione irriducibile realizzata dalle grandezze $Q_{\alpha i}$ (*L. Tisza*, 1933).

Per le rappresentazioni unidimensionali, la ricerca dei caratteri dei loro prodotti simmetrici v volte per se stesse è banale[1]):

$$\chi_v(G) = [\chi(G)]^v.$$

Per le rappresentazioni a due e tre dimensioni è opportuno ricorrere al procedimento matematico seguente[2]). La somma dei quadrati delle funzioni di base di una rappresentazione irriducibile è invariante rispetto a tutte le trasformazioni di simmetria. Si può quindi considerarle formalmente come componenti di un vettore bi- o tri-

[1]) Usiamo qui la notazione piú concias $\chi_v(G)$ in luogo di $[\chi^v](G)$.
[2]) Introdotto a questo scopo da *A. S. Kompaneets* (1940).

dimensionale, e le trasformazioni di simmetria come rotazioni (o riflessioni) applicate a questi vettori. Sottolineiamo che queste rotazioni e riflessioni non hanno, in generale, niente in comune con le trasformazioni di simmetria effettive e dipendono (per ogni dato elemento G del gruppo) anche dalla rappresentazione concreta considerata.

Consideriamo piú nei dettagli le rappresentazioni bidimensionali. Sia $\chi(G)$ il carattere di un certo elemento del gruppo nella rappresentazione bidimensionale data, e sia $\chi(G) \neq 0$. La somma degli elementi diagonali della matrice di trasformazione delle componenti x, y di un vettore bidimensionale è uguale, in una rotazione nel piano di angolo φ, a $2\cos\varphi$. Uguagliando

$$2\cos\varphi = \chi(G), \tag{101,6}$$

otteniamo l'angolo di rotazione che corrisponde formalmente all'elemento G nella rappresentazione irriducibile considerata. Il prodotto simmetrico della rappresentazione v volte per se stessa è una rappresentazione la cui base è costituita da $v+1$ grandezze x^v, $x^{v-1}y$, . . ., y^v. I caratteri di questa rappresentazione sono[1])

$$\chi_v(G) = \frac{\operatorname{sen}(v+1)\varphi}{\operatorname{sen}\varphi}. \tag{101,7}$$

Il caso in cui $\chi(G) = 0$ richiede uno studio particolare, poiché un carattere nullo corrisponde sia a una rotazione di angolo $\pi/2$ che a una riflessione. Se $\chi(G^2) = -2$, si ha a che fare con una rotazione di $\pi/2$ e si ottiene per $\chi_v(G)$

$$\chi_v(G) = -\frac{1+(-1)^v}{2}. \tag{101,8}$$

Se invece $\chi(G^2) = 2$, occorre considerare $\chi(G)$ come carattere della riflessione (cioè della trasformazione $x \to x$, $y \to -y$); allora

$$\chi_v(G) = \frac{1+(-1)^v}{2}. \tag{101,9}$$

In modo analogo si possono ottenere le formule per i prodotti simmetrici delle rappresentazioni tridimensionali. È facile trovare la rotazione (o la riflessione) corrispondente formalmente all'elemento del gruppo nella rappresentazione considerata mediante la tabella 7.

---

[1]) Per il calcolo è opportuno scegliere funzioni di base della forma

$$(x+iy)^v,\ (x+iy)^{v-1}(x-iy),\ \ldots,\ (x-iy)^v;$$

allora la matrice di rotazione è diagonale e la somma degli elementi diagonali assume la forma

$$e^{iv\varphi} + e^{i(v-2)\varphi} + \ldots + e^{-iv\varphi}.$$

Questa sarà la rappresentazione corrispondente al dato $\chi(G)$ in quello dei gruppi isomorfi in cui le coordinate si trasformano secondo questa rappresentazione. Cosí, per la rappresentazione F_1 dei gruppi O e T_d va presa la trasformazione del gruppo O, e per la rappresentazione F_2 del gruppo T_d. Non ci fermiamo qui a ricavare le formule corrispondenti per i caratteri $\chi_v(G)$.

§ 102. *Stabilità delle configurazioni simmetriche della molecola*

Quando la disposizione dei nuclei è simmetrica il termine elettronico della molecola può essere degenere, e questo avviene se fra le rappresentazioni irriducibili del gruppo di simmetria ve ne sono con dimensione maggiore di uno. Si pone il problema se tale configurazione simmetrica può essere una configurazione di equilibrio stabile della molecola. Trascureremo allora ogni effetto dello spin (se esso esiste), poichè nelle molecole poliatomiche è, in generale, molto piccolo. La degenerazione dei termini elettronici, di cui parleremo, è quindi una degenerazione esclusivamente orbitale, non legata allo spin.

Perché una configurazione data sia stabile, l'energia della molecola, come funzione delle distanze fra i nuclei, deve avere, per questa configurazione dei nuclei, un minimo. Questo significa che la variazione dell'energia per spostamenti piccoli dei nuclei non deve contenere termini lineari rispetto agli spostamenti.

Sia $\hat{H}$ l'hamiltoniano dello stato elettronico della molecola in cui le distanze fra i nuclei sono considerate come parametri. Indichiamo con $\hat{H}_0$ questo hamiltoniano per la configurazione simmetrica data. Come grandezze determinanti piccoli spostamenti dei nuclei si possono usare le coordinate oscillazionali normali $Q_{\alpha i}$. Lo sviluppo di $\hat{H}$ secondo le potenze di $Q_{\alpha i}$ ha la forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_{\alpha,\, i} V_{\alpha i} Q_{\alpha i} + \sum_{\alpha,\, \beta,\, i,\, k} W_{\alpha i,\, \beta k} Q_{\alpha i} Q_{\beta k} + \dots \qquad (102,1)$$

I coefficienti V, W, ... dello sviluppo sono funzioni solo delle coordinate degli elettroni. In una trasformazione di simmetria le grandezze $Q_{\alpha i}$ si trasformano tra di loro. Le somme nella (102,1) si trasformano allora in somme dello stesso tipo. Possiamo perciò considerare formalmente la trasformazione di simmetria come trasformazione dei coefficienti in queste somme, $Q_{\alpha i}$ essendo immutate. Allora, in particolare, i coefficienti $V_{\alpha i}$ (per ogni dato α) si trasformeranno secondo la stessa rappresentazione del gruppo di simmetria secondo la quale si trasformano le coordinate corrispondenti $Q_{\alpha i}$. Ciò segue direttamente dal fatto che, data l'invarianza dell'hamiltoniano rispetto a tutte le trasformazioni di simmetria, lo stesso

deve verificarsi per l'insieme dei termini di ogni dato ordine nel suo sviluppo, in particolare per i termini lineari dello sviluppo[1]).

Consideriamo un termine elettronico degenere (per una configurazione simmetrica) E_0. Lo spostamento dei nuclei, che viola la simmetria della molecola, porterà, in generale, alla separazione del termine. Il valore della separazione sarà dato, fino ai termini del primo ordine rispetto allo spostamento dei nuclei, dall'equazione secolare formata dagli elementi di matrice del termine lineare nello sviluppo (102,1)

$$V_{\rho\sigma} = \sum_{\alpha,\, i} Q_{\alpha i} \int \psi_\rho V_{\alpha i} \psi_\sigma \, dq, \tag{102,2}$$

dove ψ_ρ, ψ_σ sono le funzioni d'onda degli stati elettronici relativi al dato termine degenere (queste funzioni sono scelte reali). La stabilità della configurazione simmetrica richiede che manchi la separazione lineare rispetto a Q, richiede cioè che tutte le radici dell'equazione secolare si annullino identicamente, il che significa che deve annullarsi anche l'intera matrice $V_{\rho\sigma}$. È beninteso allora che dobbiamo considerare soltanto quelle fra le oscillazioni normali che violano la simmetria della molecola, cioè dobbiamo trascurare le oscillazioni completamente simmetriche (corrispondenti alla rappresentazione unità del gruppo).

Essendo le $Q_{\alpha i}$ arbitrarie, gli elementi di matrice (102,2) si annullano se si annullano tutti gli integrali

$$\int \psi_\rho V_{\alpha i} \psi_\sigma \, dq. \tag{102,3}$$

Sia $D^{(el)}$ la rappresentazione irriducibile secondo la quale si trasformano le funzioni d'onda elettroniche ψ_ρ e D_α lo stesso per le grandezze $V_{\alpha i}$; come è stato già rilevato, le rappresentazioni D_α coincidono con quelle secondo cui si trasformano le coordinate normali corrispondenti $Q_{\alpha i}$. In accordo con i risultati del § 97 gli integrali (102,3) sono diversi da zero se il prodotto $[D^{(el)\,2}] \times D_\alpha$ contiene la rappresentazione unità o se, ciò che è lo stesso, $[D^{(el)\,2}]$ contiene D_α. In caso contrario, tutti gli integrali si annullano.

In tal modo, la configurazione simmetrica è stabile se la rappresentazione $[D^{(el)\,2}]$ non contiene nessuna (tranne la rappresentazione unità) delle rappresentazioni irriducibili D_α che caratterizzano le oscillazioni della molecola. Questa condizione è sempre soddisfatta per gli stati elettronici non degeneri, poiché il prodotto simmetrico

[1]) Rigorosamente parlando, le grandezze $V_{\alpha i}$ devono trasformarsi secondo la rappresentazione che è complessa coniugata della rappresentazione secondo la quale si trasformano le $Q_{\alpha i}$. Ma, come è stato rilevato, se due rappresentazioni complesse coniugate non coincidono, fisicamente occorre considerarle ugualmente insieme come una rappresentazione sola di dimensione doppia. Quindi la riserva fatta è inessenziale.

di una rappresentazione unidimensionale con se stessa è la rappresentazione unità.

Consideriamo, per esempio, una molecola del tipo CH_4 in cui un atomo (C) si trova nel centro e quattro atomi (H) si trovano nei vertici di un tetraedro. Tale configurazione gode della simmetria T_d. I termini elettronici degeneri corrispondono alle rappresentazioni E, F_1, F_2 di questo gruppo. La molecola ha un'oscillazione normale A_1 (oscillazione completamente simmetrica), una doppia E e due triple F_2 (vedi problema 4, § 100). I prodotti simmetrici delle rappresentazioni E, F_1, F_2 con se stesse sono

$$[E^2] = A_1 + E, \qquad [F_1^2] = [F_2^2] = A_1 + E + F_2.$$

Si vede che ciascuno di essi contiene almeno una delle rappresentazioni E, F_2 e, di conseguenza, la configurazione tetraedrica considerata risulta instabile negli stati elettronici degeneri.

Questo risultato è una regola generale che costituisce il contenuto del cosiddetto teorema di *Jahn-Teller* (1937): per uno stato elettronico degenere ogni configurazione simmetrica dei nuclei (eccetto l'allineamento su una retta) è instabile. In seguito a questa instabilità i nuclei si spostano in modo da violare la simmetria della loro configurazione a tale punto che la degenerazione del termine risulta interamente eliminata. In particolare, si può affermare che solo un termine non degenere può essere il termine elettronico fondamentale di una molecola simmetrica (non lineare)[1]).

Un'eccezione, come è stato già notato, è costituita solo dalle molecole lineari. È facile convincersene anche senza ricorrere alla teoria dei gruppi. Uno spostamento del nucleo per cui quest'ultimo lascia l'asse della molecola rappresenta un vettore ordinario con componenti ξ e η (l'asse ζ è diretto secondo l'asse della molecola). Abbiamo visto nel § 87 che tali vettori hanno elementi di matrice solo per le transizioni con variazione del momento angolare Λ rispetto all'asse di un'unità. Ora, ad un termine degenere di una molecola lineare corrispondono stati con momenti angolari Λ e $-\Lambda$ rispetto all'asse ($\Lambda \geqslant 1$). La transizione fra questi stati è accompagnata da una variazione del momento angolare almeno di 2 unità, e quindi gli elementi di matrice si annullano in ogni caso. In tal modo, la configurazione rettilinea dei nuclei in una molecola può essere stabile anche per uno stato elettronico degenere.

La dimostrazione generale costruttiva del teorema è basata sull'osservazione seguente (*E. Ruch*, 1957).

---

[1]) L'idea fisica della distruzione della simmetria in uno stato elettronico degenere in forza di questa stessa simmetria è stata avanzata da *L. D. Landau* (1934). Il teorema è stato dimostrato da *Jahn* e *Teller* attraverso lo studio di tutti i tipi possibili di disposizione simmetrica dei nuclei nella molecola, studio fatto per ogni tipo nel modo indicato.

La degenerazione degli stati elettronici connessa con la configurazione simmetrica dei nuclei può aver luogo solo in quei gruppi puntuali di simmetria della molecola che contengono almeno un asse di rotazione (C_n) o di roto-riflessione (S_n) di ordine $n > 2$. In questo caso, fra le funzioni d'onda degli stati degeneri (cioè fra le funzioni di base della rappresentazione corrispondente $D^{(el)}$) vi è almeno una funzione per cui la densità elettronica $\rho = |\psi|^2 = \psi^2$ non è invariante rispetto alle rotazioni attorno a questo asse; insieme con la densità elettronica, non sarà simmetrico rispetto all'asse anche il campo elettrico generato dagli elettroni. Nello stesso tempo nella molecola (non lineare) esistono nuclei equivalenti disposti fuori dell'asse, cioè nuclei che si trasformano fra di loro in rotazioni C_n (o S_n). Risulta quindi che i nuclei equivalenti giacciono nei punti non equivalenti del campo elettrico. Ma l'equivalenza delle posizioni di equilibrio delle particelle cariche, non richiesta dalla simmetria del campo, è impossibile in questo campo nel senso che essa potrebbe essere dovuta a una casualità improbabile.

Una dimostrazione rigorosa rappresenta la realizzazione matematica di questa situazione fisica. Mostriamo come è costruita tale dimostrazione (*E. Ruch, A. Schönhofer*, 1965).

Consideriamo (nella molecola non lineare) un nucleo qualsiasi (indichiamolo con a) che giace fuori del « centro » della molecola (cioè fuori di un punto fisso di trasformazioni del suo gruppo di simmetria) e non sull'asse di simmetria principale, se questo esiste[1]). Sia $\boldsymbol{H}$ l'insieme delle trasformazioni di simmetria della molecola che lasciano fisso il nucleo a; $\boldsymbol{H}$ è uno dei sottogruppi del gruppo di simmetria totale $\boldsymbol{G}$ della molecola e può essere uno dei gruppi puntuali $\boldsymbol{C}_1$, $\boldsymbol{C}_s$, $\boldsymbol{C}_n$, $\boldsymbol{C}_{nv}$. Le trasformazioni di $\boldsymbol{G}$, non appartenenti ad $\boldsymbol{H}$, trasformano a in altri nuclei equivalenti a', a'', . . .; sia s il numero dei nuclei di questo insieme. È evidente, che l'ordine del sottogruppo $\boldsymbol{H}$ è g/s, dove g è l'ordine dell'intero gruppo $\boldsymbol{G}$ (cioè s l'indice del sottogruppo $\boldsymbol{H}$ del gruppo $\boldsymbol{G}$)[2]).

Si ha a priori $s \geqslant 3$, poiché per poter supporre l'esistenza di una rappresentazione irriducibile non unidimensionale $D^{(el)}$ è necessaria (come è stato già rilevato) la presenza di almeno un asse di simmetria di ordine superiore a 2 e, per ipotesi, il nucleo a non si trova su questo asse.

La rappresentazione $D^{(el)}$ del gruppo $\boldsymbol{G}$ è, in generale, riducibile rispetto al gruppo $\boldsymbol{H}$ di simmetria inferiore. Supponiamo che nella sua decomposizione in rappresentazioni irriducibili del gruppo $\boldsymbol{H}$ vi sia una rappresentazione unidimensionale; indichiamola con $d^{(el)}$.

---

[1]) Con asse principale si intende (nei gruppi di simmetria non cubici e non icosaedrici) l'asse C_n o S_n di ordine $n > 2$.

[2]) Tutti gli elementi di $\boldsymbol{G}$ si possono suddividere in s classi laterali di $\boldsymbol{H}$, $\boldsymbol{G}'\boldsymbol{H}$, $\boldsymbol{G}''\boldsymbol{H}$ . . ., dove $\boldsymbol{G}'$, $\boldsymbol{G}''$ sono gli elementi del gruppo che spostano il nucleo a in a', a'', . . .

Essa è realizzata dalla funzione d'onda elettronica ψ, una delle funzioni di base della rappresentazione $D^{(el)}$. Poiché la rappresentazione $d^{(el)}$ è unidimensionale, il quadrato $\rho = \psi^2$ è invariante rispetto a tutte le trasformazioni di $\boldsymbol{H}$, cioè realizza la rappresentazione irriducibile unità di questo gruppo.

La stessa rappresentazione del gruppo $\boldsymbol{H}$ si può realizzare prendendo come base uno degli spostamenti Q_a dell'atomo a: lo spostamento nella direzione lungo il raggio vettore tracciato dal centro della molecola al nucleo a.

Applicando ora a questo spostamento tutte le operazioni del gruppo $\boldsymbol{G}$, otteniamo la base di una rappresentazione (in generale, riducibile) di questo gruppo; indichiamola con D_Q. Poiché ogni trasformazione di $\boldsymbol{G}$, non appartenente ad $\boldsymbol{H}$, trasforma lo spostamento Q_a nello spostamento di uno degli altri $s-1$ nuclei equivalenti a', a'', . . ., mentre gli spostamenti dei nuclei diversi sono, ovviamente, linearmente indipendenti, è chiaro che la dimensione di D_Q è s. Inoltre, gli spostamenti Q_a, $Q_{a'}$, . . ., costituenti la base D_Q non possono corrispondere a priori né a una traslazione né a una rotazione della molecola in blocco: in presenza di tre o piú nuclei equivalenti non è possibile comporre tali movimenti mediante i loro spostamenti radiali.

In modo analogo si può ottenere una rappresentazione del gruppo $\boldsymbol{G}$ applicandone tutte le trasformazioni alla funzione $\rho = \psi^2$; indichiamo con D_ρ questa rappresentazione. La dimensione di D_ρ può essere uguale ad s, ma può anche risultare minore, poiché non c'è ragione di ritenere a priori che siano linearmente indipendenti tutte le s funzioni $\rho, G'\rho, G''\rho, \ldots$ Si può, però, affermare che la rappresentazione D_ρ, anche se non coincide con D_Q, in ogni caso sarà contenuta interamente in D_Q[1]. Inoltre, essa non è la rappresentazione unità, poiché il quadrato ψ^2 è a priori non invariante rispetto a tutto il gruppo $\boldsymbol{G}$ (è invariante solo la somma dei quadrati di tutte le funzioni di base della rappresentazione irriducibile non unidimensionale $D^{(el)}$).

Le proprietà delle rappresentazioni D_Q e D_ρ cosí stabilite danno immediatamente il risultato richiesto. Infatti, D_Q è parte della rappresentazione oscillazionale totale, e D_ρ parte della rappresentazione $[D^{(el)2}]$, che non contiene, tra l'altro, la rappresentazione unità. Il fatto che D_ρ è contenuta in D_Q significa quindi che $[D^{(el)\,2}]$

[1]) L'affermazione si motiva nel modo seguente. Supponiamo che una stessa rappresentazione (di dimensione f) del sottogruppo $\boldsymbol{H}$ sia realizzata da diversi insiemi di funzioni di base e che uno di questi insiemi, applicando ad esso tutte le trasformazioni del gruppo $\boldsymbol{G}$, generi una rappresentazione di questo gruppo di dimensione sf (dove s è l'indice del sottogruppo $\boldsymbol{H}$ del gruppo $\boldsymbol{G}$). Si può allora affermare che una rappresentazione del gruppo $\boldsymbol{G}$ generata allo stesso modo da un altro degli insiemi di funzioni di base o coincide con la prima o è interamente contenuta in essa. La dimostrazione rigorosa di questa affermazione è data nell'articolo di *E. Ruch*, *A. Schrönhofer*, Theoret. chim. acta 3, 291 (1965).

contiene almeno una delle rappresentazioni oscillazionali non unità D_α, come dovevasi dimostrare.

Nei ragionamenti esposti è stato, però, supposto ancora che nella decomposizione della rappresentazione $D^{(el)}$ in rappresentazioni irriducibili del sottogruppo $\boldsymbol{H}$ vi fosse una rappresentazione unidimensionale. Questa ipotesi è soddisfatta nella stragrande maggioranza dei casi. Per esempio, essa è valida a priori se $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{C}_1$, $\boldsymbol{C}_s$, $\boldsymbol{C}_2$, $\boldsymbol{C}_{2v}$ (poiché tutte le rappresentazioni irriducibili di questi gruppi sono unidimensionali). Essa è valida a priori anche per $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{C}_n$, $\boldsymbol{C}_{nv}$ con $n > 2$, se la dimensione di $D^{(el)}$ è dispari (poiché i gruppi $\boldsymbol{C}_n$, $\boldsymbol{C}_{nv}$ hanno solo le rappresentazioni irriducibili uni- o bidimensionali). L'esame delle tabelle dei caratteri delle rappresentazioni irriducibili dei gruppi puntuali mostra che fanno eccezione le rappresentazioni bidimensionali dei gruppi cubici $\boldsymbol{G} = \boldsymbol{O}$, $\boldsymbol{T}_d$, $\boldsymbol{O}_h$ rispetto ai sottogruppi $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{C}_4$, $\boldsymbol{C}_{4v}$.

Per fissare le idee, parleremo del gruppo $\boldsymbol{G} = \boldsymbol{O}$ e del sottogruppo $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{C}_4$ (ciò che influisce solo sulle notazioni delle rappresentazioni). Le due funzioni elettroniche ψ_1, ψ_2 realizzano la rappresentazione $D^{(el)} = E$ del gruppo $\boldsymbol{O}$, e inoltre realizzano la rappresentazione $d^{(el)} = E$ del sottogruppo $\boldsymbol{C}_4$. La rappresentazione del sottogruppo $\boldsymbol{C}_4$ realizzata invece dai prodotti ψ_1^2, ψ_2^2, $\psi_1\psi_2$ è $[E^2] = A + E$. La stessa rappresentazione del sottogruppo $\boldsymbol{C}_4$ è realizzata prendendo come base le tre componenti dei vettori di spostamento arbitrario $\boldsymbol{Q}_a$ del nucleo a. La rappresentazione D_ρ del gruppo $\boldsymbol{Q}$ è in questo caso $D_\rho = [D^{(el)\,2}] = A_1 + E$; essa non contiene la rappresentazione F_2 corrispondente al vettore di traslazione o di rotazione della molecola in blocco, e contiene (accanto alla rappresentazione unità) anche un'altra rappresentazione. Quindi la presenza di D_ρ (per le stesse ragioni di prima) nella rappresentazione D_Q (che ha in questo caso la dimensione $3s$) dimostra l'instabilità della molecola anche in questo caso[1]).

Conformemente alla riserva fatta all'inizio di questo paragrafo, in tutta l'esposizione precedente era sottinteso che la degenerazione degli stati elettronici era di natura puramente orbitale. Avvertiamo, però, che il teorma di Jahn-Teller è valido anche se si tiene conto delle interazioni spin-orbita e spin-spin, con la sola differenza che nelle molecole (non lineari) con spin semintero la degenerazione doppia di Kramers non implica un'instabilità, ciò che è in accordo con il teorema generale dimostrato nel § 60. A quest'ultimo caso corrispondono le rappresentazioni irriducibili bidimensionali a due valori dei gruppi puntuali doppi. In questo caso, possiamo convincerci dell'assenza di instabilità con il metodo formale seguente. Per determinare le regole di selezione degli elementi

[1]) Un'eccezione è costituita dalle rappresentazioni quadridimensionali dei gruppi icosaedrici. Questo caso va considerato in modo analogo e porta allo stesso risultato.

di matrice (102,3) nel caso delle rappresentazioni a due valori $D^{(el)}$, bisogna considerare non i prodotti simmetrici, bensí, i prodotti antisimmetrici $\{D^{(el)\,2}\}$ (vedi § 99). Ma per tutte le rappresentazioni irriducibili a due valori di dimensione 2 questi prodotti coincidono con la rappresentazione unità, cioè non contengono a priori rappresentazioni che corrispondano a oscillazioni non completamente simmetriche della molecola.

§ 103. *Quantizzazione della rotazione di una trottola*

Lo studio dei livelli rotazionali di una molecola poliatomica è spesso reso difficile dalla necessità di considerare la rotazione contemporaneamente alle oscillazioni. Come problema preliminare consideriamo la rotazione di una molecola considerata come un corpo solido, cioè con gli atomi « rigidamente fissi » (*trottola*).

Sia $\xi\eta\zeta$ un sistema di coordinate con assi diretti secondo i tre assi di inerzia della trottola e rotante insieme con essa. L'hamiltoniano corrispondente si ricava sostituendo le componenti J_ξ, J_η, J_ζ del suo momento di rotazione nell'espressione classica dell'energia con gli operatori corrispondenti:

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{\hat{J}_\xi^2}{I_A} + \frac{\hat{J}_\eta^2}{I_B} + \frac{\hat{J}_\zeta^2}{I_C}\right), \tag{103,1}$$

dove I_A, I_B, I_C sono i momenti di inerzia principali della trottola.

Le regole di commutazione per gli operatori $\hat{J}_\xi$, $\hat{J}_\eta$, $\hat{J}_\zeta$ delle componenti del momento angolare nel sistema di coordinate rotante sono evidenti, poiché la deduzione usuale delle regole di commutazione riguarda le componenti $\hat{J}_x$, $\hat{J}_y$, $\hat{J}_z$ in un sistema di coordinate immobile. Tuttavia, queste regole si possono facilmente stabilire usando la formula

$$(\hat{\mathbf{J}}\mathbf{a})(\hat{\mathbf{J}}\mathbf{b}) - (\hat{\mathbf{J}}\mathbf{b})(\hat{\mathbf{J}}\mathbf{a}) = -i\hat{\mathbf{J}}\,[\mathbf{ab}], \tag{103,2}$$

dove **a**, **b** sono due vettori arbitrari che caratterizzano il solido dato (e che commutano tra di loro). È facile verificare questa formula calcolando il primo membro dell'uguaglianza in un sistema di coordinate fisso xyz mediante le regole generali di commutazione delle componenti del momento angolare fra di loro e con le componenti di un vettore arbitrario.

Siano **a** e **b** i vettori unitari lungo gli assi ξ e η. Allora $[\mathbf{ab}]$ è il vettore unitario lungo l'asse ζ, e la (103,2) dà

$$\hat{J}_\xi\hat{J}_\eta - \hat{J}_\eta\hat{J}_\xi = -i\hat{J}_\zeta. \tag{103,3}$$

Analogamente si ottengono le altre due relazioni. In tal modo, le regole di commutazione per gli operatori delle componenti del momento angolare in un sistema di coordinate rotante si differenziano

dalle regole di commutazione in un sistema di riferimento fisso solo per il segno del secondo membro dell'uguaglianza[1]). Ne segue che tutti i risulati dedotti precedentemente dalle regole di commutazione per gli autovalori e gli elementi di matrice valgono anche per J_ξ, J_η, J_ζ con la sola differenza che tutte le espressioni vanno sostituite con le loro coniugate complesse. In particolare, gli autovalori di J_ζ (che indicheremo in questo paragrafo con k per distinguerli dagli autovalori $J_z = M$) assumono i valori $k = -J, \ldots, +J$, dove J (numero intero!) è la grandezza del momento angolare della trottola.

Trottola sferica

La determinazione degli autovalori dell'energia della trottola rotante è piú semplice per il caso in cui tutt'e tre i suoi momenti di inerzia principali sono uguali: $I_A = I_B = I_C \equiv I$. Questo si verifica per una molecola nei casi in cui essa gode della simmetria di uno dei gruppi puntuali cubici. L'hamiltoniano (103,1) assume la forma

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2I} \hat{\mathbf{J}}^2,$$

e i suoi autovalori sono uguali a

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1). \tag{103,4}$$

Ciascuno di questi livelli energetici è degenere rispetto alle $2J + 1$ direzioni del momento angolare riferito alla trottola stessa (cioè secondo i valori $J_\zeta = k$)[2]).

Trottola simmetrica

Non presenta nessuna difficoltà nemmeno il calcolo dei livelli energetici nel caso in cui solo due dei momenti di inerzia della trottola coincidono: $I_A = I_B \neq I_C$. Questo si verifica per una molecola che ha un asse di simmetria di ordine superiore a due. L'hamiltoniano (103,1) assume la forma

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2I_A} (\hat{J}_\xi^2 + \hat{J}_\eta^2) + \frac{\hbar^2}{2I_C} \hat{J}_\zeta^2 = \frac{\hbar^2}{2I_A} \hat{\mathbf{J}}^2 + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_C} - \frac{1}{I_A} \right) \hat{J}_\zeta^2. \tag{103,5}$$

---

[1]) Questa circostanza esprime il fatto che la rotazione del sistema xyz è equivalente, per quanto riguarda l'azione sulla funzione d'onda della trottola, alla rotazione inversa del sistema $\xi\eta\zeta$.

[2]) Qui e in seguito facciamo astrazione dalla degenerazione fisicamente inessenziale di ordine $(2J + 1)$ che si verifica sempre nelle direzioni del momento angolare rispetto al sistema di coordinate fisso. Se si tiene conto di essa, l'ordine totale della degenerazione dei livelli energetici della trottola sferica è $(2J + 1)^2$.

Si vede da qui che in uno stato con valori determinati di J e k l'energia è uguale a

$$E = \frac{\hbar^2}{2I_A} J(J+1) + \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{I_C} - \frac{1}{I_A}\right) k^2, \qquad (103,6)$$

ciò che determina i livelli energetici della trottola simmetrica.

La degenerazione rispetto ai valori di k, che si verificava per la trottola sferica, è qui parzialmente rimossa. I valori dell'energia coincidono solo per i valori di k che si differenziano solo per il segno, ciò che corrisponde alle direzioni mutuamente opposte del momento angolare rispetto all'asse della trottola. Quindi i livelli energetici della trottola simmetrica sono doppiamente degeneri per $k \neq 0$.

Gli stati stazionari della trottola simmetrica sono quindi caratterizzati da tre numeri quantici: dal momento J e dalle sue proiezioni sull'asse della trottola ($J_\zeta = k$) e sull'asse z ($J_z = M$) fisso nello spazio; l'energia della trottola non dipende dall'ultimo numero quantico. Notiamo a questo proposito che il fatto stesso che siano contemporaneamente misurabili il momento angolare e le sue proiezioni sull'asse fisso nello spazio e sull'asse rigidamente solidale con il sistema fisico[1]) segue dal fatto che gli operatori $\hat{\mathbf{J}}^2$ e $\hat{J}_z$ commutano non soltanto tra di loro, ma anche con l'operatore $\hat{J}_\zeta = \hat{\mathbf{J}}\mathbf{n}$ (nè un vettore unità lungo l'asse ζ). Questa circostanza si verifica facilmente con un calcolo diretto, ma essa è evidente anche a priori. L'operatore del momento angolare si riduce all'operatore di rotazione infinitesima, mentre il prodotto scalare $\mathbf{J}\mathbf{n}$ dei due vettori legati alla trottola è invariante rispetto a qualsiasi rotazione del sistema di coordinate.

Il problema della determinazione delle funzioni d'onda degli stati stazionari della trottola simmetrica si riduce quindi alla ricerca delle autofunzioni comuni degli operatori $\hat{\mathbf{J}}^2$, $\hat{J}_z$, $\hat{J}_\zeta$. A sua volta, questa questione è matematicamente legata strettamente con la legge di trasformazione delle autofunzioni del momento angolare nelle rotazioni finite. Modificando la notazione dei numeri quantici. scriviamo questa legge (58,7) nella forma

$$\psi_{JM} = \sum_k D^{(J)}_{kM}(\alpha, \beta, \gamma)\, \psi_{Jk}. \qquad (103,7)$$

Intenderemo con ψ_{JM} la funzione d'onda dello stato della trottola descritto rispetto agli assi coordinati fissi xyz, e con ψ_{Jk} le funzioni d'onda degli stati descritti rispetto agli assi $\xi\eta\zeta$ solidali con la trottola. Ma nelle coordinate rigidamente solidali con un sistema fisico (trottola) le grandezze ψ_{Jk} hanno valori determinati che non dipendono dall'orientazione del sistema nello spazio; indichiamo

[1]) Non confondere con le proiezioni (non misurabili contemporaneamente) su due assi fissati nello spazio!

questi valori con $\psi_{Jk}^{(0)}$. La formula (103,7) darà invece la dipendenza angolare delle funzioni ψ_{JM}. Supponiamo ora che lo stato $|JM\rangle$ abbia anche un valore determinato k della proiezione del momento angolare sull'asse ζ. Questo significa che fra tutte le grandezze $\psi_{Jk}^{(0)}$ sarà diversa da zero soltanto la grandezza con il valore dato k. Allora la somma nella (103,7) si riduce a un solo termine:

$$\psi_{JMk} = \psi_{Jk}^{(0)} D_{kM}^{(J)}(\alpha, \beta, \gamma).$$

Abbiamo trovato cosí la dipendenza delle funzioni d'onda degli stati $|JMk\rangle$ dagli angoli di Eulero che determinano la rotazione degli assi della trottola rispetto agli assi fissi. Normalizzando la funzione d'onda con la condizione

$$\int |\psi_{JMk}|^2 \operatorname{sen}\beta \, d\alpha \, d\beta \, d\gamma = 1,$$

otteniamo

$$\psi_{JMk} = i^J \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{kM}^{(J)}(\alpha, \beta, \gamma); \qquad (103,8)$$

il fattore di fase è scelto in modo tale che per $k = 0$ la funzione (103,8) diventi un'autofunzione del momento J libero con valori interi (non legato in nessun modo con l'asse ζ) e avente la proiezione M, cioè una funzione ordinaria (sferica) (cfr. (58,25)[1]).

Trottola asimmetrica

Per $I_A \neq I_B \neq I_C$ il calcolo dei livelli energetici è impossibile in forma generale. La degenerazione rispetto alle direzioni del momento angolare riferito alla trottola è qui completamente rimossa, cosicché a un dato J corrispondono $2J+1$ diversi livelli non degeneri. Per calcolare questi livelli (per J dato), occorre partire dall'equazione di Schrödinger scritta in forma matriciale (*O. Klein*, 1929), ciò che si fa nel modo seguente.

Le funzioni d'onda ψ_{Jk} degli stati della trottola con determinati valori di J e della proiezione del momento angolare sull'asse ζ sono le funzioni (103,8) determinate sopra (per brevità, omettiamo l'indice della proiezione del momento angolare M sull'asse z dalla quale l'energia non dipende); in questi stati l'energia della trottola asimmetrica non ha valori determinati. Viceversa, negli stati stazionari non ha valori determinati la proiezione J_ζ, cioè non si possono attri-

[1]) Per la deduzione diretta dell'espressione (103,8), senza ricorrere alla teoria delle rotazioni finite, vedi problema 1 di questo paragrafo. Sul calcolo degli elementi di matrice delle diverse grandezze secondo le funzioni d'onda (103,8) vedi §§ 110, 87 (le formule corrispondenti si differenziano dalle formule per la molecola biatomica (senza spin) solo per la notazione dei numeri quantici; vedi nota alla pag. 377).

buire valori determinati k ai livelli energetici. Cerchiamo le funzioni d'onda di questi stati sotto forma di combinazioni lineari

$$\psi_J = \sum_k c_k \psi_{Jk} \tag{103,9}$$

(è sottinteso che tutte le funzioni hanno lo stesso M). La sostituzione di $\hat{H}\psi_J = E_J\psi_J$ nell'equazione di Schrödinger porta ad un sistema di equazioni

$$\sum_{k'} (\langle Jk | H | Jk' \rangle - E\delta_{kk'})\, c_{k'} = 0, \tag{103,10}$$

mentre la condizione di compatibilità di questo sistema è data dall'equazione secolare

$$|\langle Jk | H | Jk' \rangle - E\delta_{kk'}| = 0. \tag{103,11}$$

Le radici di questa equazione determinano i livelli energetici della trottola, dopo di che il sistema di equazioni (103,10) permetterà di trovare le combinazioni lineari (103,9) che diagonalizzano l'hamiltoniano, cioè le funzioni d'onda degli stati stazionari della trottola con determinati valori J (ed M). Il calcolo degli elementi di matrice di una grandezza fisica rispetto a queste funzioni d'onda si riduce quindi agli elementi di matrice della trottola simmetrica.

Gli operatori $\hat{J}_\xi$, $\hat{J}_\eta$ hanno elementi di matrice solo per le transizioni con variazione di k di un'unità, e $\hat{J}_\zeta$ ha soltanto elementi diagonali (vedi le formule (27,13) in cui bisogna scrivere J, k in luogo di L, M). Quindi gli operatori $\hat{J}_\xi^2$, $\hat{J}_\eta^2$, $\hat{J}_\zeta^2$, e con essi anche $\hat{H}$, hanno elementi di matrice soltanto per le transizioni con $k \to k$, $k = \pm 2$. L'assenza di elementi di matrice per le transizioni fra gli stati con k pari e dispari fa sí che l'equazione secolare di grado $2J + 1$ si scinde immediatamente in due equazioni indipendenti di grado J e $J + 1$. Una di esse è composta dagli elementi di matrice per le transizioni fra gli stati con valori pari di k, l'altra con valori dispari.

Ciascuna di queste equazioni può essere ridotta, a sua volta, a due equazioni di grado inferiore. A tale scopo bisogna usare gli elementi di matrice determinati non rispetto alle funzioni ψ_{Jk}, ma rispetto alle funzioni

$$\begin{aligned} \psi_{Jk}^{+} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{Jk} + \psi_{J,-k}), \\ \psi_{Jk}^{-} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{Jk} - \psi_{J,-k}) \quad (k \neq 0), \\ \psi_{J0}^{+} &= \psi_{J0}. \end{aligned} \tag{103,12}$$

Le funzioni che si differenziano per il segno + e — godono di simmetria diversa (rispetto alla riflessione, che cambia il segno di k, in un piano passante per l'asse ζ), da cui segue il fatto che gli ele-

menti di matrice per le transizioni fra esse si annullano. Di conseguenza, si possono determinare le equazioni secolari separatamente per gli stati + e gli stati —.

L'hamiltoniano (103,1) (insieme con le regole di commutazione (103,3)) possiede una simmetria specifica: esso è invariante nel cambiamento contemporaneo del segno di due qualsiasi degli operatori $\hat{J}_\xi$, $\hat{J}_\eta$, $\hat{J}_\zeta$. Tale simmetria corrisponde formalmente al gruppo $\boldsymbol{D}_2$. Quindi i livelli della trottola asimmetrica si possono classificare secondo le rappresentazioni irriducibili di questo gruppo. In tal modo, ci sono quattro tipi di livelli non degeneri, corrispondenti alle rappresentazioni A, B_1, B_2, B_3 (vedi tabella 7, pag. 446).

È facile stabilire quali sono precisamente gli stati della trottola asimmetrica relativi a ciascuna di queste rappresentazioni. A tale scopo occorre chiarire le proprietà di simmetria delle funzioni ψ_{Jk} e delle funzioni (103,12) formate da queste ultime. Ciò si potrebbe fare direttamente sulla base delle espressioni (103,8). È piú semplice, però, partire dalle funzioni sferiche ordinarie, osservando che, per le loro proprietà di simmetria, le funzioni d'onda degli stati con determinati valori della proiezione del momento angolare sull'asse ζ coincidono con le autofunzioni del momento angolare

$$\psi_{Jk} \sim Y^*_{Jk}(\theta, \varphi) \sim e^{-ik\varphi}\Theta_{Jk}(\theta), \qquad (103,13)$$

dove θ, φ sono gli angoli sferici negli assi $\xi\eta\zeta$ e il segno $\sim$ sta qui al posto di « si trasforma come »; la coniugazione complessa nella (103,13) è dovuta al cambiamento del segno nei secondi membri delle relazioni di commutazione (103,3).

La rotazione di angolo π attorno all'asse ζ (cioè l'operazione di simmetria $C_2^{(\zeta)}$) moltiplica la funzione (103,13) per $(-1)^k$:

$$C_2^{(\zeta)}\colon\ \psi_{Jk} \to (-1)^k \psi_{Jk}.$$

L'operazione $C_2^{(\eta)}$ si può considerare come il risultato di un'inversione seguita da una riflessione nel piano $\xi\zeta$; la prima operazione moltiplica ψ_{Jk} per $(-1)^J$, e la seconda (cambiamento del segno di φ) è equivalente al cambiamento del segno di k. Tenendo conto della definizione della funzione $\Theta_{J,\,-k}$ (28,6), otteniamo

$$C_2^{(\eta)}\colon\ \psi_{Jk} \to (-1)^{J+k} \psi_{J,\,-k}.$$

Infine, nella trasformazione $C_2^{(\xi)} = C_2^{(\eta)} C_2^{(\zeta)}$ abbiamo

$$C_2^{(\xi)}\colon\ \psi_{Jk} \to (-1)^J \psi_{J,\,-k}.$$

Tenendo conto di queste leggi di trasformazione, troviamo che gli stati corrispondenti alle funzioni (103,12) appartengono ai tipi

di simmetria seguenti:

$$\psi^{+}_{Jk}\begin{cases} J \text{ pari}, & k-A \text{ pari}, \\ J \text{ pari}, & k-B_3 \text{ dispari}, \\ J \text{ dispari}, & k-B_1 \text{ pari}, \\ J \text{ dispari}, & k-B_2 \text{ dispari}; \end{cases}$$
$$\psi^{-}_{Jk}\begin{cases} J \text{ pari}, & k-B_1 \text{ pari}, \\ J \text{ pari}, & k-B_2 \text{ dispari}, \\ J \text{ dispari}, & k-A \text{ pari}, \\ J \text{ dispari}, & k-B_3 \text{ dispari}. \end{cases} \tag{103,14}$$

Con un calcolo semplice è facile trovare il numero di stati di ciascun tipo per un dato J. Precisamente, al tipo A e a ciascuno dei tipi B_1, B_2, B_3 corrisponde il numero di stati seguente:

	A	B_1, B_2, B_3
J pari	$\frac{J}{2}+1$	$\frac{J}{2}$
J dispari	$\frac{J-1}{2}$	$\frac{J+1}{2}$

(103,15)

Per la trottola asimmetrica valgono le regole di selezione per gli elementi di matrice rispetto alle transizioni fra stati dei tipi A, B_1, B_2, B_3, che discendono, come al solito dalle considerazioni di simmetria. Cosí, per le componenti di una grandezza fisica vettoriale **A** valgono le regole di selezione seguenti:

$$\begin{aligned} &\text{per } A_\xi\text{:} && A \leftrightarrow B_3^{(\xi)}, && B_1^{(\zeta)} \leftrightarrow B_2^{(\eta)}, \\ &\text{»} \quad A_\eta\text{:} && A \leftrightarrow B_2^{(\eta)}, && B_1^{(\zeta)} \leftrightarrow B_3^{(\xi)}, \\ &\text{»} \quad A_\zeta\text{:} && A \leftrightarrow B_1^{(\zeta)}, && B_2^{(\eta)} \leftrightarrow B_3^{(\xi)}, \end{aligned} \tag{103,16}$$

(per chiarezza, al simbolo della rappresentazione aggiungiamo un segno che indica l'asse la rotazione attorno al quale quest'ultima ha, nella data rappresentazione, il carattere $+1$).

PROBLEMI

1. Determinare le funzioni d'onda degli stati $|JMk\rangle$ della trottola simmetrica calcolandole come autofunzioni degli operatori $\hat{J}^2$, $\hat{J}_z$, $\hat{J}_\zeta$ (*F. Reiche, H. Rademacher*, 1926).

Soluzione. Dovendo ottenere ψ_{JMk} in funzione degli angoli di Eulero α, β, γ, occorre esprimere mediante questi angoli gli operatori delle proiezioni del momento angolare sugli assi fissi xyz. Poiché l'operatore della proiezione del

momento angolare su un asse qualsiasi è $-i\partial/\partial\varphi$, dove φ è l'angolo di rotazione attorno a questo asse, si può scrivere

$$\hat{J}_x = -i\frac{\partial}{\partial\varphi_x}, \qquad \hat{J}_y = -i\frac{\partial}{\partial\varphi_y}, \qquad \hat{J}_z = -i\frac{\partial}{\partial\varphi_z},$$

dove φ_x, φ_y, φ_z sono gli angoli di rotazione attorno agli assi corrispondenti. Le derivate rispetto a questi angoli si possono esprimere in funzione delle derivate rispetto ad α, β, γ, ricordando che le rotazioni infinitesime vanno composte come vettori (diretti secondo gli assi di rotazione). Le direzioni dei vettori $\delta\alpha$, $\delta\beta$, $\delta\gamma$ delle rotazioni infinitesime descritte mediante angoli di Eulero sono date nella fig. 20. Proiettandole sugli assi fissi xyz, troviamo gli angoli di rotazione attorno a questi assi nella forma

$$\begin{aligned}
\delta\varphi_x &= -\operatorname{sen}\alpha\,\delta\beta + \cos\alpha\operatorname{sen}\beta\,\delta\gamma,\\
\delta\varphi_y &= \cos\alpha\,\delta\beta + \operatorname{sen}\alpha\operatorname{sen}\beta\,\delta\gamma,\\
\delta\varphi_z &= \delta\alpha + \cos\beta\,\delta\gamma.
\end{aligned}$$

Da cui viceversa

$$\begin{aligned}
\delta\alpha &= -\operatorname{ctg}\beta\cos\alpha\,\delta\varphi_x - \operatorname{ctg}\beta\operatorname{sen}\alpha\,\delta\varphi_y + \delta\varphi_z,\\
\delta\beta &= -\operatorname{sen}\alpha\,\delta\varphi_x + \cos\alpha\,\delta\varphi_y,\\
\delta\gamma &= \frac{\cos\alpha}{\operatorname{sen}\beta}\,\delta\varphi_x + \frac{\operatorname{sen}\alpha}{\operatorname{sen}\beta}\,\delta\varphi_y.
\end{aligned}$$

Con l'ausilio di queste espressioni troviamo

$$\begin{aligned}
\hat{J}_x &= -i\left(-\cos\alpha\operatorname{ctg}\beta\frac{\partial}{\partial\alpha} - \operatorname{sen}\alpha\frac{\partial}{\partial\beta} + \frac{\cos\alpha}{\operatorname{sen}\beta}\frac{\partial}{\partial\gamma}\right),\\
\hat{J}_y &= -i\left(-\operatorname{sen}\alpha\operatorname{ctg}\beta\frac{\partial}{\partial\alpha} + \cos\alpha\frac{\partial}{\partial\beta} + \frac{\operatorname{sen}\alpha}{\operatorname{sen}\beta}\frac{\partial}{\partial\gamma}\right)\\
\hat{J}_z &= -i\frac{\partial}{\partial\alpha}.
\end{aligned}$$

Agendo sulla funzione ψ_{JMk} gli operatori $\hat{J}_z = -i\partial/\partial\alpha$ e $\hat{J}_\zeta = -i\partial/\partial\gamma$ (γ è l'angolo di rotazione intorno all'asse ζ!) vanno sostituiti con M e k (la dipendenza corrispondente della funzione d'onda dagli angoli α e γ è data dal fattore $\exp(i\alpha M + i\gamma k)$). Dopo di che abbiamo

$$\begin{aligned}
\hat{J}_+ &= \hat{J}_x + i\hat{J}_y = e^{i\alpha}\left(\frac{\partial}{\partial\beta} - M\operatorname{ctg}\beta + \frac{k}{\operatorname{sen}\beta}\right),\\
\hat{J}_- &= \hat{J}_x - i\hat{J}_y = e^{-i\alpha}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta} - M\operatorname{ctg}\beta + \frac{k}{\operatorname{sen}\beta}\right).
\end{aligned}$$

La deduzione seguente corrisponde esattamente a quella fatta alla fine del § 28. Partiamo dall'uguaglianza $\hat{J}_+\psi_{JJk} = 0$ che vale per una funzione d'onda con $M = J$. Da cui ricaviamo l'equazione

$$\left(\frac{\partial}{\partial\beta} - J\operatorname{ctg}\beta + \frac{k}{\operatorname{sen}\beta}\right)\psi_{JJk} = 0.$$

La soluzione normalizzata di questa equazione è

$$\psi_{JJk} = i^J(-1)^{J-k}\left[\frac{(2J+1)!}{2(J+k)!\,(J-k)!}\right]^{1/2}\left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{J+k}\times$$
$$\times\left(\operatorname{sen}\frac{\beta}{2}\right)^{J-k}\frac{e^{i(J\alpha+k\gamma)}}{2\pi}$$

(l'integrale di normalizzazione si riduce all'integrale B di Eulero). Questa espressione coincide effettivamente, a meno di un fattore di fase, con la funzione

$$\sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}}\, D^{(J)}_{k,j}(\alpha, \beta, \gamma)$$

(cfr. (58,26)); il fattore di fase è scelto conformemente alla definizione nella (103,7).

Le funzioni d'onda con $M < J$ si calcolano poi applicando reiteratamente alle ψ_{JJk} la formula

$$\hat{J}_{-}\psi_{J,\,M+1,\,k} = \sqrt{(J-M)(J+M+1)}\,\psi_{JMk}.$$

La risposta definitiva coincide con la (103,8), dove le funzioni $D^{(J)}_{kM}$ sono date dalle formule (58,10) e (58,11) (è da tener presente la proprietà di simmetria di queste funzioni (58,18)).

2. Calcolare gli elementi di matrice $\langle Jk' \mid H \mid Jk\rangle$ per una trottola asimmetrica.

Soluzione. Mediante le formule (27,13) troviamo

$$\langle k \mid J^2_\xi \mid k\rangle = \langle k \mid J^2_\eta \mid k\rangle = \frac{1}{2}\,[J(J+1)-k^2],$$

$$\langle k \mid J^2_\xi \mid k+2\rangle = \langle k+2 \mid J^2_\xi \mid k\rangle = -\langle k \mid J^2_\eta \mid k+2\rangle = -\langle k+2 \mid J^2_\eta \mid k\rangle =$$

$$= \frac{1}{4}\sqrt{(J-k)(J-k-1)(J+k+1)(J+k+2)}$$

(per brevità, omettiamo ovunque gli indici diagonali J, J degli elementi di matrice). Da qui ricaviamo gli elementi di matrice cercati dell'hamiltoniano[1])

$$\langle k \mid H \mid k\rangle = \frac{\hbar^2}{4}(a+b)\,[J(J+1)-k^2] + \frac{\hbar^2}{2}\,ck^2,$$

$$\langle k \mid H \mid k+2\rangle = \langle k+2 \mid H \mid k\rangle =$$

$$= \frac{\hbar^2}{8}(a-b)\sqrt{(J-k)(J-k-1)(J+k+1)(J+k+2)}. \tag{1}$$

Gli elementi di matrice rispetto alle funzioni (103,12) si esprimono in funzione degli elementi (1) secondo le relazioni

$$\begin{gathered}
\langle k\pm \mid H \mid k\pm\rangle = \langle k \mid H \mid k\rangle, \quad k \neq 1,\\
\langle 1\pm \mid H \mid 1\pm\rangle = \langle 1 \mid H \mid 1\rangle \pm \langle 1 \mid H \mid -1\rangle,\\
\langle k\pm \mid H \mid k+2,\ \pm\rangle = \langle k \mid H \mid k+2\rangle, \quad k \neq 0,\\
\langle 0+ \mid H \mid 2+\rangle = \sqrt{2}\,\langle 0 \mid H \mid 2\rangle.
\end{gathered} \tag{2}$$

3. Determinare i livelli energetici di una trottola asimmetrica per $J = 1$.

Soluzione. L'equazione secolare di terzo grado si scompone in tre equazioni di primo grado. Una di esse dà

$$E_1 = \langle 0+ \mid H \mid 0+\rangle = \frac{\hbar^2}{2}(a+b). \tag{3}$$

---

[1]) Nei problemi 2-5, per semplificare la scrittura delle formule, usiamo le notazioni

$$a = 1/I_A, \quad b = 1I_B, \quad c = 1/I_C.$$

Da cui si possono scrivere immediatamente gli altri due livelli energetici, poiché è evidente a priori che i tre parametri a, b, c entrano simmetricamente nel problema. Quindi

$$E_2=\frac{\hbar^2}{2}(a+c), \quad E_3=\frac{\hbar^2}{2}(b+c). \tag{4}$$

I livelli E_1, E_2, E_3 si riferiscono, rispettivamente, ai tipi di simmetria B_1, B_2, B_3[1]). Le funzioni d'onda di questi stati sono

$$\psi_1=\psi_{10}^{+}, \quad \psi_2=\psi_{11}^{+}, \quad \psi_3=\psi_{11}^{-}.$$

4. Lo stesso problema per $J = 2$.

Soluzione. L'equazione secolare di quinto grado si scompone in tre equazioni di primo grado e in una di secondo grado. Una delle equazioni di primo grado dà

$$E_1=\langle 2-|H|2-\rangle=2\hbar^2c+\frac{\hbar^2}{2}(a+b) \tag{5}$$

(livello del tipo B_1). Da cui concludiamo che ci devono essere ancora due livelli (dei tipi B_2 e B_3):

$$E_2=2\hbar^2b+\frac{\hbar^2}{2}(a+c), \quad E_3=2\hbar^2a+\frac{\hbar^2}{2}(b+c).$$

A questi tre livelli corrispondono le funzioni d'onda

$$\psi_1=\psi_{22}^{-}, \quad \psi_2=\psi_{21}^{-}, \quad \psi_3=\psi_{21}^{+}.$$

L'equazione di secondo grado è:

$$\begin{vmatrix} \langle 0+|H|0+\rangle-E & \langle 2+|H|0+\rangle \\ \langle 2+|H|0+\rangle & \langle 2+|H|2+\rangle-E \end{vmatrix}=0. \tag{6}$$

Risolvendola, otteniamo

$$E_{4,5}=\hbar^2(a+b+c)\pm\hbar^2[(a+b+c)^2-3(ab+bc+ac)]^{1/2}. \tag{7}$$

Questi livelli si riferiscono al tipo A. Le funzioni d'onda corrispondenti sono combinazioni lineari delle funzioni ψ_{20}^{+} e ψ_{22}^{+}.

5. Lo stesso problema per $J = 3$.

Soluzione. L'equazione secolare di settimo grado si scompone in una equazione di primo grado e in tre di secondo. L'equazione di primo grado dà

$$E_1=\langle 2-|H|2-\rangle=2\hbar^2(a+b+c) \tag{8}$$

(livello del tipo A). Una delle equazioni di secondo grado è l'equazione (6) del problema precedente (con altri valori di J). Le sue radici sono

$$E_{2,3}=\frac{5\hbar^2}{2}(a+b)+\hbar^2c\pm\hbar^2[4(a-b)^2+c^2+ab-ac-bc]^{1/2} \tag{9}$$

(livelli del tipo B_1). Gli altri livelli si ricavano da qui permutando i parametri a b, c.

6. Determinare la separazione dei livelli di un sistema, dotato di momento di quadrupolo, in un campo elettrico esterno qualsiasi.

---

1) Ciò segue direttamente dalle considerazioni di simmetria. Cosí, l'energia E_1 è simmetrica rispetto ai parametri a e b; tale deve essere l'energia di uno stato la cui simmetria rispetto agli assi ξ e η è uguale (stato del tipo B_1).

Soluzione. Prendendo come assi coordinati gli assi principali del tensore $\partial^2\varphi/\partial x_i\,\partial x_k$ (vedi problema 3, § 76), riduciamo la parte quadrupolare dell'hamiltoniano del sistema alla forma

$$\hat{H} = A\hat{J}_x^2 + B\hat{J}_y^2 + C\hat{G}_z^2. \quad A + B + C = 0.$$

Data l'analogia formale totale di questa espressione con l'hamiltoniano (103,1), il problema posto è equivalente al problema della determinazione dei livelli energetici di una trottola asimmetrica, con la sola differenza che ora la somma dei coefficienti $A + B + C = 0$ e il momento può avere anche valori seminteri. Questi ultimi devono essere calcolati di nuovo con lo stesso metodo, e per J interi si possono usare i risultati dei problemi 2-4. Otteniamo infine i valori seguenti dello spostamento dell'energia ΔE per alcuni primi valori di J:

$$J = 1: \quad \Delta E = -A, \quad -B, \quad -C,$$

$$J = 3/2: \quad \Delta E = \pm\sqrt{\frac{3}{2}(A^2 + B^2 + C^2)},$$

$$J = 2: \quad \Delta E = 3A, \quad 3B, \quad 3C, \quad \pm\sqrt{6(A^2 + B^2 + C^2)}.$$

Per $J = 3/2$ i livelli energetici restano doppiamente degeneri in accordo con il teorema di Kramers (§ 60).

§ 104. *Interazione fra oscillazioni e rotazioni di una molecola*

Finora abbiamo considerato la rotazione e le oscillazioni come movimenti indipendenti di una molecola. In realtà, la presenza simultanea di ambedue questi movimenti comporta un'interazione particolare fra di loro (*E. Teller*, *L. Tisza*, *G. Placzek*, 1932-1933).

Cominciamo con lo studio delle molecole poliatomiche lineari. Una molecola lineare può compiere oscillazioni di due tipi (vedi fine del § 100): oscillazioni longitudinali con frequenze semplici e oscillazioni trasversali con frequenze doppie. Per il momento ci interessano queste ultime.

Una molecola che compie oscillazioni trasversali è dotata, in generale, di un certo momento angolare. Questo è evidente già da considerazioni meccaniche semplici [1]), ma è possibile mostrarlo anche sulla base di considerazioni quantistiche. Queste consentono anzi di determinare anche i valori possibili del momento angolare nello stato vibrazionale considerato.

Supponiamo che nella molecola venga eccitata una certa frequenza doppia ω_α. Un livello energetico con numero quantico vibrazionale v_α è $(v_\alpha + 1)$ volte degenere. Ad esso corrispondono $v_\alpha + 1$ funzioni d'onda

$$\psi_{v_{\alpha 1} v_{\alpha 2}} = \text{costante} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}c_\alpha^2 (Q_{\alpha 1}^2 + Q_{\alpha 2}^2)\right] H_{v_{\alpha 1}}(c_\alpha Q_{\alpha 1})\, H_{v_{\alpha 2}}(c_\alpha Q_{\alpha 2})$$

---

[1]) Così, due oscillazioni trasversali mutuamente perpendicolari sfasate di $\pi/2$ si possono considerare come una rotazione pura della molecola non lineare attorno ad un asse longitudinale.

(dove $v_{\alpha 1} + v_{\alpha 2} = v_\alpha$) o loro combinazioni lineari indipendenti. Il grado totale (in $Q_{\alpha 1}$ e $Q_{\alpha 2}$) piú elevato del polinomio per cui viene moltiplicato il fattore esponenziale è lo stesso in tutte queste funzioni ed è uguale a v_α. È evidente che si possono sempre scegliere come funzioni fondamentali le combinazioni lineari delle funzioni $\psi_{v_{\alpha 1} v_{\alpha 2}}$ nella forma

$$\psi_{v_\alpha l_\alpha} = \text{costante} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2} c_\alpha^2 (Q_{\alpha 1}^2 + Q_{\alpha 2}^2\right] \times$$
$$\times \left[(Q_{\alpha 1} + iQ_{\alpha 2})^{\frac{v_\alpha + l_\alpha}{2}} (Q_{\alpha 1} - iQ_{\alpha 2})^{\frac{v_\alpha - l_\alpha}{2}} + \ldots\right]. \qquad (104,1)$$

Nelle parentesi quadrate si ha un polinomio ben determinato di cui abbiamo riscritto il solo termine di grado massimo. l_α è un numero intero suscettibile di assumere $v_\alpha + 1$ valori diversi: $l_\alpha = v_\alpha$, $v_\alpha - 2, v_\alpha - 4, \ldots, -v_\alpha$.

Le coordinate normali $Q_{\alpha 1}$, $Q_{\alpha 2}$ dell'oscillazione trasversale rappresentano due spostamenti mutuamente perpendicolari dall'asse della molecola. Per rotazione di φ intorno a questo asse il termine di grado piú elevato del polinomio (e con esso tutta la funzione $\psi_{v_\alpha l_\alpha}$) viene moltiplicato per

$$\exp\left\{i\varphi\left(\frac{v_\alpha + l_\alpha}{2}\right) - i\varphi\left(\frac{v_\alpha - l_\alpha}{2}\right)\right\} = \exp(il_\alpha\varphi).$$

È evidente che la funzione (104,1) corrisponde a uno stato con momento angolare l_α rispetto all'asse.

Siamo giunti cosí al risultato che in uno stato in cui viene eccitata (con numero quantico v_α) una frequenza doppia ω_α, la molecola possiede un momento angolare (rispetto al suo asse) che prende i valori

$$l_\alpha = v_\alpha, \quad v_\alpha - 2, \quad v_\alpha - 4 \ldots, \quad -v_\alpha. \qquad (104,2)$$

Questo momento è detto *momento vibrazionale* della molecola. Se sono eccitate contemporaneamente piú oscillazioni trasversali, il momento vibrazionale totale è uguale alla somma $\Sigma_\alpha l_\alpha$. Composto col momento orbitale elettronico esso dà il momento totale l della molecola rispetto al suo asse.

Il momento angolare totale J della molecola (come per una molecola biatomica) non può essere inferiore al momento angolare rispetto all'asse, cioè J prende i valori

$$J = |l|, \quad |l| + 1, \ldots$$

In altre parole, non esistono stati con $J = 0, 1, \ldots, |l| - 1$.

Quando le oscillazioni sono armoniche, l'energia dipende solo dai numeri v_α e non dipende da l_α. La degenerazione dei livelli vibrazionali (rispetto ai valori di l_α) viene rimossa dalla presenza di

effetti anarmonici. Ma essa non viene rimossa completamente: i livelli restano doppiamente degeneri, e gli stati che si differenziano per il cambiamento simultaneo del segno di tutti gli l_α e l hanno la stessa energia; nell'approssimazione successiva (all'approssimazione armonica) nell'energia compare un termine quadratico rispetto ai momenti l_α della forma

$$\sum_{\alpha,\,\beta} g_{\alpha\beta} l_\alpha l_\beta$$

($g_{\alpha\beta}$ sono costanti). Questa doppia degenerazione restante viene rimossa da un effetto analogo allo sdoppiamento Λ nelle molecole biatomiche.

Passando alle molecole non lineari, occorre prima di tutto fare l'osservazione seguente di natura puramente meccanica. Per un sistema di particelle arbitrario (non lineare) sorge il problema di come sia possibile, in generale, separare il moto vibrazionale dalla rotazione, in altre parole, cosa si deve intendere per « sistema non rotante ». A prima vista, si potrebbe pensare che il criterio per l'assenza di rotazioni possa essere l'uguaglianza a zero del momento angolare:

$$\sum m\,[\mathbf{r}\mathbf{v}] = 0 \tag{104,3}$$

(somma estesa a tutte le particelle del sistema). Tuttavia l'espressione del primo membro non è la derivata totale rispetto al tempo di qualche funzione delle coordinate. Quindi l'uguaglianza scritta non può essere integrata rispetto al tempo in modo tale da essere formulata sotto forma di uguaglianza a zero di una funzione delle coordinate. Ora è proprio questo che occorre perché si possa formulare in modo sensato il concetto di « oscillazioni pure » e di « rotazione pura ».

Si deve quindi prendere come definizione per l'assenza di rotazione la condizione

$$\sum m\,[\mathbf{r}_0\mathbf{v}] = 0, \tag{104,4}$$

dove $\mathbf{r}_0$ sono i raggi vettori delle posizioni di equilibrio delle particelle. Scrivendo $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \mathbf{u}$, dove $\mathbf{u}$ sono gli spostamenti per piccole oscillazioni, abbiamo $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}} = \dot{\mathbf{u}}$. Integrando l'equazione (104,4) rispetto al tempo, otteniamo

$$\sum m\,[\mathbf{r}_0\mathbf{u}] = 0. \tag{104,5}$$

Considereremo il moto della molecola come l'insieme di un moto puramente vibrazionale, nel corso del quale è soddisfatta la condizione (104,5), e di una rotazione della molecola in blocco [1]).

---

[1]) Il moto traslatorio si suppone separato sin dall'inizio con la scelta di un sistema di coordinate in cui il centro di inerzia della molecola è in quiete.

Scrivendo il momento angolare nella forma

$$\sum m\,[\mathbf{rv}] = \sum m\,[\mathbf{r}_0\mathbf{v}] + \sum m\,[\mathbf{uv}],$$

vediamo che, conformemente alla definizione (104,4) per l'assenza di rotazione, per momento vibrazionale va intesa la somma $\sum m\,[\mathbf{uv}]$. È da tener presente, però, che questo momento angolare, essendo soltanto una parte del momento totale del sistema, di per sé non si conserva. Si può perciò attribuire ad ogni stato vibrazionale solo il valore medio del momento vibrazionale.

Le molecole che non hanno nessun asse di simmetria di ordine superiore al secondo appartengono al tipo della trottola asimmetrica. Nelle molecole di questo tipo tutte le frequenze di oscillazione sono semplici (i loro gruppi di simmetria posseggono solo rappresentazioni irriducibili unidimensionali). Quindi tutti i livelli vrbrazionali sono non degeneri. Ma in ogni stato non degenere il momento angolare medio si annulla (vedi § 26). Di conseguenza, nelle molecole del tipo trottola asimmetrica il momento vibrazionale medio viene ad annularsi in tutti gli stati.

Se fra gli elementi di simmetria di una molecola vi è un asse di ordine superiore al secondo, la molecola appartiene al tipo trottola simmetrica. Tale molecola possiede oscillazioni con frequenze sia semplici che doppie. Il momento vibrazionale medio delle prime si annulla di nuovo. Alle frequenze doppie corrisponde invece il valore medio non nullo della proiezione del momento angolare sull'asse della molecola.

È facile trovare l'espressione per l'energia del moto rotazionale di una molecola (tipo trottola simmetrica) tenendo conto del momento vibrazionale. L'operatore di questa energia si differenzia dalla (103,5) per la sostituzione del momento rotazionale della trottola con la differenza fra il momento totale (conservativo) $\mathbf{J}$ della molecola e il suo momento vibrazionale $\mathbf{J}^{(v)}$:

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I_A}(\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{J}}^{(v)})^2 + \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{I_C} - \frac{1}{I_A}\right)(\hat{J}_\zeta - \hat{J}_\zeta^{(v)})^2. \qquad (104,6)$$

L'energia cercata è il valore medio $\overline{H}_{\text{rot}}$. I termini nella (104,6) contenenti i quadrati delle componenti di $\mathbf{J}$ danno un'energia puramente rotazionale che coincide con la (103,6). I termini contenenti i quadrati delle componenti di $\mathbf{J}^{(v)}$ danno costanti non dipendenti dai numeri quantici rotazionali e quindi si possono omettere. I termini contenenti invece i prodotti delle componenti di $\mathbf{J}$ e $\mathbf{J}^{(v)}$ rappresentano l'effetto che qui ci interessa e cioè l'interazione fra le oscillazioni della molecola e la sua rotazione; questo effetto si chiama *interazione di Coriolis* (per la sua analogia con le forze di Coriolis nella meccanica classica). Nell'eseguire la media di questi termini, occorre tener presente che i valori medi delle componenti

trasversali (ξ, η) del momento vibrazionale sono nulli. Si ottiene perciò per il valore medio dell'energia d'interazione di Coriolis

$$E_{\text{cor}} = -\frac{\hbar^2}{I_C} k k_v, \tag{104,7}$$

dove k (numero intero) è, come nel § 103, la proiezione del momento angolare totale sull'asse della molecola, e $k_v = \overline{J_\zeta^{(v)}}$ il valore medio della proiezione del momento viarazionale che caratterizza lo stato vibrazionale dato; contrariamente a k, k_v non è un numero intero.

Infine, consideriamo le molecole del tipo trottola sferica. A questo tipo appartengono le molecole che godono della simmetria di uno dei gruppi cubici. Tali molecole posseggono frequenze semplici, doppie e triple (conformemente al fatto che fra le rappresentazioni irriducibili dei gruppi cubici ci sono quelle a una, due e tre dimensioni). Come sempre, la degenerazione dei livelli vibrazionali viene in parte rimossa dagli effetti anarmonici; se si tiene conto di questi effetti restano, oltre ai livelli non degeneri, solo i livelli doppiamente o triplamente degeneri. Parleremo ora appunto di questi livelli separati dagli effetti anarmonici.

È facile vedere che nelle molecole del tipo trottola sferica il momento vibrazionale medio è assente non soltanto negli stati vibrazionali non degeneri, ma anche in quelli doppiamente degeneri. Ciò segue già da considerazioni semplici basate sulle proprietà di simmetria. Infatti, i vettori dei momenti angolari medi in due stati relativi a uno stesso livello energetico degenere dovrebbero trasformarsi l'uno nell'altro per tutte le trasformazioni di simmetria della molecola. Ma nessun gruppo di simmetria cubico ammette l'esistenza di due direzioni che si trasformano esclusivamente l'una nell'altra; si trasformano l'uno nell'altro soltanto gli insiemi di almeno tre direzioni.

Da queste stesse considerazioni segue che negli stati corrispondenti ai livelli vibrazionali triplamente degeneri, il momento vibrazionale medio è diverso da zero. Dopo la mediazione rispetto allo stato vibrazionale questo momento angolare sarà rappresentato da un operatore costituito da una matrice i cui elementi corrispondono alle transizioni fra i tre stati mutuamente degeneri. Conformemente al numero di tali stati, questo operatore deve avere la forma $\zeta\hat{\mathbf{l}}$, dove $\hat{\mathbf{l}}$ è l'operatore del momento angolare uguale all'unità (per il quale $2l + 1 = 3$), e ζ una costante caratteristica del livello vibrazionale dato. L'hamiltoniano del moto rotazionale della molecola,

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} (\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{J}}^{(v)})^2$$

una volta presone il valor medio nel senso ora detto, diventa

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I}\hat{\mathbf{J}}^2 + \frac{\hbar^2}{I2}\overline{\hat{\mathbf{J}}^{(v)2}} - \frac{\hbar^2}{I}\zeta\hat{\mathbf{J}}\hat{\mathbf{l}}. \qquad (104,8)$$

Gli autovalori del primo termine sono l'energia rotazionale ordinaria (103,4), e il secondo termine dà una costante inessenziale non dipendente dal numero quantico rotazionale. L'ultimo termine nella (104,8) invece dà l'energia cercata della separazione di Coriolis del livello vibrazionale. Gli autovalori della grandezza $\mathbf{Jl}$ si calcolano nel modo solito; essa può avere (per un dato $\mathbf{J}$) tre valori diversi (corrispondenti ai valori del vettore $\mathbf{l} + \mathbf{J}$ uguali a $J + 1$, $J - 1$, J). Infine troviamo

$$E_{\text{cor}}^{(J+1)} = -\frac{\hbar^2}{I}\zeta J, \quad E_{\text{cor}}^{(J-1)} = \frac{\hbar^2}{I}\zeta(J+1), \quad E_{\text{cor}}^{(J)} = \frac{\hbar^2}{I}\zeta. \qquad (104,9)$$

§ 105. *Classificazione dei termini molecolari*

La funzione d'onda di una molecola rappresenta il prodotto della funzione d'onda elettronica, della funzione d'onda del moto vibrazionale dei nuclei e della funzione d'onda rotazionale. Abbiamo già parlato della classificazione e dei tipi di simmetria di queste funzioni separatamente. Ci resta ora da esaminare la questione della classificazione complessiva dei termini molecolari, cioè della simmetria possibile della funzione d'onda totale.

È chiaro che l'assegnazione della simmetria di tutti e tre i fattori rispetto a questa o quella trasformazione determina anche la simmetria del prodotto rispetto a queste stesse trasformazioni. Per la caratterizzazione completa della simmetria di uno stato occorre indicare ancora il comportamento della funzione d'onda totale nell'inversione simultanea delle coordinate di tutte le particelle (elettroni e nuclei) nella molecola. Uno stato è detto *negativo* o *positivo* a seconda che la funzione d'onda cambi il suo segno o resti immutata in questa trasformazione[1]).

È da tener presente, però, che la caratteristica dello stato rispetto all'inversione ha senso solo per le molecole che non hanno stereoisomeri. La presenza della stereoisomeria (isomeria geometrica) significa che nell'inversione la molecola assume una configurazione che per nessuna rotazione nello spazio può portare a coincidere con la configurazione iniziale (molecole della versione « destra » e « sinistra » della materia)[2]). Quindi le funzioni d'onda che si deducono l'una

---

[1]) Ci serviamo, secondo l'uso comune, della stessa impropria terminologia impiegata per le molecole biatomiche (§ 86).

[2]) Perché sia possibile la presenza della stereoisomeria, occorre che la molecola non abbia alcuna elemento di simmetria, legato alla riflessione (centro di inversione, piano di simmetria, asse di roto-riflessione).

dall'altra per inversione si riferiscono di fatto, in presenza di stereoisomeria, a molecole diverse e non ha senso confrontarle[1].

Abbiamo visto nel § 86 che nelle molecole biatomiche lo spin dei nuclei ha un effetto indiretto essenziale sullo schema dei termini molecolari, determinando l'ordine della loro degenerazione, e in certi casi, precludendo persino i livelli di questa o quella simmetria. Lo stesso accade per le molecole poliatomiche. Tuttavia lo studio della questione è qui piú complesso e richiede l'applicazione dei metodi della teoria dei gruppi in ogni caso concreto.

L'idea del metodo consiste in quanto segue. La funzione d'onda totale deve contenere, oltre alla parte orbitale (la sola che finora abbiamo considerato), anche il fattore di spin che è funzione delle proiezioni degli spin di tutti i nuclei su una direzione scelta nello spazio. La proiezione σ dello spin di un nucleo prende $2i + 1$ valori (i è lo spin del nucleo); assegnando a tutte le $\sigma_1, \sigma_2 \ldots, \sigma_N$ (N è il numero di atomi nella molecola) tutti i valori possibili, otteniamo in tutto $(2i_1 + 1)(2i_2 + 1) \ldots (2i_N + 1)$ diversi valori del fattore di spin. Per ogni trasformazione di simmetria, questi o quei nuclei (della stessa specie) si scambiano di posto, e se si suppone che i valori degli spin « restino al loro posto », la trasformazione sarà allora equivalente allo scambio dei valori degli spin fra i nuclei. Conformemente a ciò, i diversi fattori di spin si trasformeranno fra di loro realizzando cosí una rappresentazione (in generale, riducibile) del gruppo di simmetria della molecola. Scomponendola in parti irriducibili, troviamo cosí i tipi di simmetria possibili della funzione d'onda di spin.

È facile scrivere la formula generale per i caratteri $\chi_{sp}(G)$ della rappresentazione realizzata dai fattori di spin. A tale scopo è sufficiente osservare che in una trasformazione rimangono invariati solo quei fattori di spin i cui nuclei che si scambiano di posto hanno le stesse σ_a; in caso contrario, un fattore di spin si trasforma in un altro senza contribuire al carattere. Tenendo conto che le σ_a assumono $2i_a + 1$ valori, troviamo che

$$\chi_{sp}(G) = \prod (2i_a + 1), \qquad (105,1)$$

dove il prodotto è esteso ai gruppi di atomi che si scambiano di posto nella trasformazione data G (un fattore di ogni gruppo nel prodotto).

A noi interessa non tanto la simmetria della funzione di spin quanto la simmetria della funzione d'onda orbitale (si tratta della simmetria rispetto allo scambio delle coordinate dei nuclei, restando immutate le coordinate degli elettroni). Ma queste simmetrie sono

[1] A rigore, la meccanica quantistica conduce sempre a una probabilità di transizione da una versione a un'altra diversa da zero. Ma questa probabilità, legata all'attraversamento di una barriera da parte dei nuclei, è estremamente piccola.

direttamente legate fra di loro dal fatto che la funzione d'onda totale deve restare immutata o cambiare di segno per lo scambio di ogni coppia di nuclei che ubbidiscono, rispettivamente, alla statistica di Bose o di Fermi (in altre parole, deve essere moltiplicata per $(-1)^{2i}$, dove i è lo spin dei nuclei scambiati). Introducendo il fattore corrispondente nei caratteri (105,1), otteniamo un sistema di caratteri $\chi(G)$ della rappresentazione contenente tutte le rappresentazioni irriducibili secondo le quali si trasformano le funzioni d'onda orbitali:

$$\chi(G) = \prod (2i_a + 1)(-1)^{2i_a(n_a - 1)} \qquad (105,2)$$

(n_a è il numero di nuclei in ogni gruppo i cui nuclei si scambiano di posto nella trasformazione data). Scomponendo questa rappresentazione in parti irriducibili, otteniamo i tipi di simmetria possibili per le funzioni d'onda orbitali della molecola insieme con l'ordine di degenerazione dei livelli energetici corrispondenti (qui e in seguito si tratta della degenerazione rispetto ai diversi stati di spin del sistema di nuclei)[1]).

Ogni tipo di simmetria degli stati è legato a valori determinati degli spin totali dei gruppi di nuclei equivalenti nella molecola (cioè dei gruppi di nuclei che si scambiano di posto per qualche trasformazione di simmetria della molecola). Questo legame non è biunivoco: ogni tipo di simmetria degli stati può essere, in generale, realizzato con diversi valori degli spin dei gruppi di nuclei equivalenti. La deduzione di questo legame in ogni caso concreto è possibile sempre mediante i metodi della teoria dei gruppi.

Consideriamo, a titolo di esempio, una molecola del tipo trottola asimmetrica, la molecola di etilene $C_2^{12}H_4^1$ (fig. 43, *g*, il gruppo di simmetria D_{2h}). L'indice in alto nel simbolo chimico indica l'isotopo al quale si riferisce il nucleo; tale specificazione è indispensabile, poiché i nuclei di isotopi diversi possono possedere spin diversi. Nel dato caso lo spin del nucleo H^1 vale 1/2, e il nucleo C^{12} non ha spin. Quindi bisogna considerare solo gli atomi di idrogeno.

Scegliamo un sistema di coordinate come indicato nella fig. 43, *g* (l'asse z è perpendicolare al piano della molecola, l'asse x è diretto secondo il suo asse). La riflessione nel piano $\sigma(xy)$ lascia tutti gli atomi al loro posto, mentre le altre riflessioni e rotazioni scambiano a coppie gli atomi di idrogeno. Secondo la formula (105,2) otteniamo i caratteri seguenti della rappresentazione:

$$\begin{array}{cccccccc} E & \sigma(xy) & \sigma(xz) & \sigma(yz) & I & C_2(z) & C_2(y) & C_2(x) \\ \hline 16 & 16 & 4 & 4 & 4 & 4 & 4 & 4 \end{array}.$$

Scomponendo questa rappresentazione in parti irriducibili, troviamo che essa contiene le rappresentazioni irriducibili seguenti del gruppo

---

[1]) A questo proposito, si parla spesso dell'ordine di degenerazione di un livello come del suo peso statistico nucleare (vedi nota alla pag. 499).

D_{2h}: $7A_g$, $3B_{1g}$, $3B_{2u}$, $3B_{3u}$. La cifra indica quante volte la rappresentazione irriducibile data entra nella rappresentazione riducibile; questi numeri sono precisamente i pesi statistici nucleari dei livelli della simmetria corrispondente[1]).

La classificazione ottenuta degli stati della molecola di etilene si riferisce alla simmetria della funzione d'onda totale (orbitale) contenente le parti elettronica, vibrazionale e rotazionale. Ma di solito presenta interesse considerare questi risultati da un altro punto di vista. Precisamente, conoscendo le possibili simmetrie della funzione d'onda totale, si può determinare direttamente quali livelli rotazionali sono possibili (e con quali pesi statistici) per questo o quello stato elettronico e vibrazionale dato.

Consideriamo, ad esempio, la struttura rotazionale del livello vibrazionale piú basso (nessuna oscillazione eccitata) del termine elettronico fondamentale, supponendo la funzione d'onda elettronica dello stato fondamentale totalmente simmetrica (ciò che praticamente si verifica per tutte le molecole poliatomiche). Allora la simmetria della funzione d'onda totale rispetto alle rotazioni intorno agli assi di simmetria coincide con la simmetria della funzione d'onda rotazionale. Confrontando con i risultati ottenuti sopra, arriviamo quindi alla conclusione che nella molecola di etilene i livelli rotazionali dei tipi A e B_1 (vedi § 103) sono positivi e hanno pesi statistici 7 e 3, e i livelli dei tipi B_2 e B_3 sono negativi con il peso statistico 3.

Cosí come nelle molecole biatomiche (vedi fine del § 86), essendo l'interazione degli spin nucleari con gli elettroni estremamente debole, le transizioni fra stati della molecola di etilene con diverse simmetrie nucleari praticamente mancano. Quindi le molecole che si trovano in tali stati si comportano come varie versioni della materia, cosicché l'etilene $C_2^{12}H_4^1$ ha quattro versioni con pesi statistici nucleari 7, 3, 3, 3. In questa conclusione è essenziale che gli stati con diverse simmetrie si riferiscono a livelli energetici diversi (gli intervalli fra questi livelli sono grandi rispetto all'energia d'interazione degli spin nucleari). Essa non è quindi valida per quelle molecole in cui sono presenti stati di simmetria nucleare differente, relativi a uno stesso livello energetico degenere.

Consideriamo ancora un esempio: la molecola di ammoniaca $N^{14}H_3^1$ del tipo trottola simmetrica (fig. 41, gruppo di simmetria C_{3v}). Lo spin del nucleo N^{14} è uguale a 1, lo spin di H^1 è 1/2. Mediante la formula (105,2) troviamo i caratteri della rappresentazione del gruppo C_{3v} che ci interessa:

E	$2C_3$	$3\sigma_v$
24	6	-12

[1]) Per quanto riguarda la deduzione del legame di simmetria degli stati con i valori dello spin totale dei quattro atomi di H nella molecola di etilene, vedi problema 1.

Essa contiene le rappresentazioni irriducibili seguenti del gruppo C_{3v}: $12A_2$, $6E$. Cosí, due tipi di livelli sono possibili; i loro pesi statistici nucleari sono 12 e 6[1]).

I livelli rotazionali di una trottola simmetrica si classificano (per un dato J) secondo i valori del numero quantico k. Consideriamo, come nell'esempio precedente, la struttura rotazionale dello stato elettronico e vibrazionale fondamentale della molecola NH_3 (cioè supponiamo le funzioni d'onda elettronica e vibrazionale completamente simmetriche). Nella determinazione della simmetria della funzione d'onda rotazionale occorre tener presente che ha senso parlare del suo comportamento soltanto nei confronti delle rotazioni attorno agli assi. Sostituiamo perciò i piani di simmetria con gli assi di simmetria binari perpendicolari a questi piani (una riflessione in un piano è equivalente a una rotazione attorno a tale asse seguita da un'inversione). Nel dato caso occorre quindi considerare al posto di C_{3v} il suo gruppo puntuale isomorfo D_3.

Le funzioni d'onda rotazionali con $k = \pm |k|$ in una rotazione C_3 attorno ad un asse verticale ternario vengono moltiplicate per $e^{\pm 2\pi i |k|/3}$, e in una rotazione U_2 attorno ad un asse orizzontale binario si trasformano l'una nell'altra, realizzando cosí una rappresentazione bidimensionale del gruppo D_3. Per $|k|$ non multiplo di tre, questa rappresentazione è irriducibile : rappresentazione E. La rappresentazione del gruppo C_{3v} corrispondente alla funzione d'onda totale si ottiene moltiplicando il carattere $\chi(U_2)$ per $+1$ o -1, a seconda che il termine sia positivo o negativo. Ma avendo $\chi(U_2) = 0$ nella rappresentazione E, ritroviamo in ambedue i casi la stessa rappresentazione E (ma questa volta come rappresentazione del gruppo C_{3v}, anziché di D_3). Tenendo conto dei risultati ottenuti sopra, concludiamo quindi che per $|k|$ non multiplo di tre sono possibili livelli sia positivi che negativi con pesi statistici nucleari uguali a 6 (livelli di simmetria della funzione d'onda orbitale totale del tipo E).

Per $|k|$ multiplo di tre (ma diverso da zero), le funzioni rotazionali realizzano una rappresentazione (del gruppo D_3) con caratteri

$$\begin{array}{ccc} E & 2C_3 & 3U_2 \\ \hline 2 & 2 & 0 \end{array}.$$

Questa rappresentazione è riducibile e si scompone in A_1, A_2. Perché la funzione d'onda totale si riferisca alla rappresentazione A_2 del gruppo C_{3v}, il livello rotazionale A_1 deve essere negativo, e A_2 positivo. Cosí, per $|k|$ multiplo di tre e non nullo sono possibili livelli sia positivi che negativi con pesi statistici nucleari uguali a 12 (livelli del tipo A_2).

---

[1]) Ai termini di simmetria A_2 corrisponde lo spin totale dei nuclei dell'idrogeno uguale a 3/2, ai termini E lo spin 1/2.

Infine, alla proiezione del momento $k = 0$ corrisponde in tutto una sola funzione rotazionale che realizza una rappresentazione con i caratteri[1])

$$\begin{array}{ccc} E & 2C_3 & 3U^2 \\ \hline 1 & 1 & (-1)_J \end{array}.$$

Perché la funzione d'onda totale abbia la simmetria A_2, il suo comportamento nell'inversione deve essere quindi determinato dal fattore $-(-1)^J$. Cosí, per $k = 0$ i livelli con J pari (dispari) possono essere soltanto negativi (positivi); il peso statistico è uguale a 6 in ambedue i casi (livelli del tipo A_2).

Raggruppando questi risultati, otteniamo la tabella seguente degli stati possibili, per diversi valori del numero quantico k, per il termine elettronico e vibrazionale fondamentale della molecola $N^{14}H_3^1$ ($+e$ — indicano glistati positivi e gli stati negativi):

		(+)	(−)
$\lvert k \rvert$ non multiplo di tre		$6E$	$6E$
$\lvert k \rvert$ multiplo di tre		$12A_2$	$12A_2$
$k=0$	J pari	—	$6A_2$
	J dispari	$6A_2$	—

Per dati J e k i livelli energetici della molecola NH_3 risultano, in generale, degeneri (vedi anche la tabella per ND_3 nel problema 3). Questa degenerazione in parte viene rimossa dall'effetto specifico legato con la forma piatta della molecola di ammoniaca e alla massa piccola degli atomi d'idrogeno. Uno spostamento verticale relativamente piccolo degli atomi in questa molecola può dar luogo alla transizione fra due configurazioni che si deducono l'una dall'altra per riflessione speculare in un piano parallelo alla base della piramide (fig. 44). Queste transizioni comportano la separazione dei livelli positivi da quelli negativi (effetto analogo al caso unidimensionale studiato nel problema 3, § 50). L'entità della separazione è proporzionale alla probabilità di attraversamento da parte degli atomi della « barriera di potenziale » che separa le due configurazioni

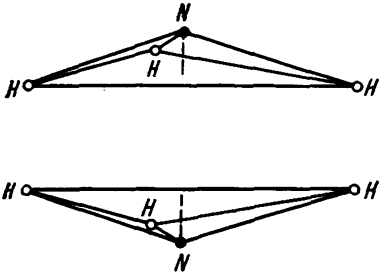


Fig. 44

[1]) In una rotazione di angolo π l'autofunzione del momento con modulo J e proiezione nulla viene moltiplicata per $(-1)^J$.

della molecola. Benché nella molecola di ammoniaca, grazie alle sue proprietà segnalate sopra, questa probabilità sia relativamente grande, l'entità della separazione resta però piccola ($1 \cdot 10^{-4}$ eV).

Un esempio di molecola del tipo trottola sferica è trattato nel problema 5 di questo paragrafo.

PROBLEMI

1. Stabilire il legame fra la simmetria dello stato della molecola $C_2^{12}H_4^1$ e lo spin totale dei nuclei d'idrogeno che essa contiene.

Soluzione[1]). Lo spin totale dei quattro nuclei H^1 può avere i valori $I = 2, 1, 0$, e la sua proiezione M_I assume i valori da 2 a -2. Consideriamo le rappresentazioni realizzate dai fattori di spin relativi a ogni singolo valore di M_I iniziando dal valore massimo.

Al valore $M_I = 2$ corrisponde in tutto un solo fattore di spin in cui tutti i nuclei hanno la proiezione dello spin $+1/2$. Al valore $M_I = 1$ corrispondono 4 fattori di spin diversi che si differenziano per il nucleo al quale è assegnata la proiezione dello spin $-1/2$. Infine, il valore $M_I = 0$ è realizzato da sei fattori di spin a seconda della coppia di nuclei alla quale è assegnata la proiezione dello spin $-1/2$. I caratteri delle tre rappresentazioni corrispondenti sono i seguenti:

	E	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	I	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$
$M_I = 2$	1	1	1	1	1	1	1	1
$M_I = 1$	4	4	0	0	0	0	0	0
$M_I = 0$	6	6	2	2	2	2	2	2

La prima di queste rappresentazioni è la rappresentazione unità A_g; poiché il valore $M_I = 2$ può essere realizzato solo per $I = 2$, concludiamo che allo spin $I = 2$ corrisponde uno stato di simmetria A_g.

Il valore $M_I = 1$ può essere realizzato sia per $I = 1$ che per $I = 2$. Sottraendo quindi la prima rappresentazione dalla seconda e sviluppando il risultato in parti irriducibili, troviamo che allo spin $I = 1$ corrispondono gli stati B_{1g}, B_{2u}, B_{3u}.

Infine, il valore $M_I = 0$ può essere realizzato in tutti i casi in cui è possibile $M_I = 1$ ed, inoltre, per $I = 0$. Sottraendo quindi la seconda rappresentazione dalla terza, troviamo due stati A_g corrispondenti allo spin $I = 0$.

2. Determinare i tipi di simmetria delle funzioni d'onda totali (orbitali) e i pesi statistici dei livelli corrispondenti per le molecole $C_2^{12}H_4^2$, $C_2^{13}H_4^1$, $N_2^{14}O_4^{16}$ (tutte le molecole hanno la stessa forma; gli spin sono $i\,(H^2) = 1$, $i\,(C^{13}) = 1/2$, $i\,(N^{14}) = 1$).

Soluzione. Con lo stesso metodo che è stato applicato nel testo per la molecola $C_2^{12}H_4^1$ troviamo gli stati seguenti (gli assi delle coordinate sono scelti come nel testo):

---

1) Per il metodo di risoluzione dei problemi di questo genere, basato sulla teoria dei gruppi di permutazioni, vedi il libro di *I. G. Kaplan* citato alla pag. 273 (cap. VI, § 2)

Molecola	(+)	(−)
$C_2^{12}H_4^2$	$27A_g$, $18B_{1g}$	$18B_{2u}$, $18B_{3u}$
$C_2^{13}H_4^1$	$16A_g$, $12B_{1g}$	$12B_{2u}$, $24B_{3u}$
$N_2^{14}O_4^{16}$	$6A_g$	$3B_{3u}$

3. Lo stesso problema per la molecola $N^{14}H_3^2$.

Soluzione. Come è stato fatto nel testo per la molecola $N^{14}H_3^1$, troviamo gli stati: $30A_1$, $3A_2$, $24E$.

Per il termine elettronico e vibrazionale fondamentale sono possibili gli stati seguenti, per diversi valori del numero quantico k:

	(+)	(−)
$\|k\|$ non multiplo di tre	$24E$	$24E$
$\|k\|$ multiplo di tre	$30A_1$, $3A_2$	$30A_1$, $3A_2$
$k=0$ { J pari	$30A_1$	$3A_2$
$k=0$ { J dispari	$3A_2$	$30A_1$

4. Lo stesso problema per la molecola $C_2^{12}H_6^1$ (vedi fig. 43,*f*, simmetria D_{3d}).

Soluzione. Sono possibili gli stati dei tipi seguenti: $7A_{1g}$, $1A_{1u}$, $3A_{2g}$, $13A_{2u}$, $9E_g$, $11E_u$.

Per il termine elettronico e vibrazionale fondamentale si ottengono gli stati seguenti:

	(+)	(−)
$k\|$ non multiplo di tre	$9E_g$	$11E_u$
$k\|$ multiplo di tre	$7A_{1g}$, $3A_{2g}$	$1A_{1u}$, $13A_{2u}$
$k=0$ { J pari	$7A_{1g}$	$1A_{1u}$
$k=0$ { J dispari	$3A_{2g}$	$13A_{2u}$

5. Lo stesso problema per la molecola di metano $C^{12}H_4^1$ (gli atomi H stanno nei vertici e l'atomo C sta nel centro di un tetraedro).

Soluzione. La molecola è del tipo trottola sferica e ha la simmetria T_d. Sempre con lo stesso metodo, troviamo che sono possibili gli stati dei tipi: $5A_2$, $1E$, $3F_1$ (ai quali corrisponde spin totale della molecola uguale a 2, 0, 1, rispettivamente).

Gli stati rotazionali di una trottola sferica si classificano secondo i valori J del momento angolare totale. Le $(2J+1)$ funzioni rotazionali relative al dato valore di J realizzano una rappresentazione di dimensione $(2J+1)$ del gruppo O, isomorfo al gruppo T_d da cui esso si ottiene sostituendo tutti i piani di simmetria con gli assi binari perpendicolari a questi piani. I caratteri di questa

rappresentazione sono determinati secondo la formula (98,3). Cosí, per esempio, per $J = 3$ si ottiene la rappresentazione con caratteri

$$\begin{array}{ccccc} E & 8C_3 & 6C_2 & 6C_4 & 3C_4^2 \\ \hline 7 & 1 & -1 & -1 & -1 \end{array}.$$

Essa contiene le rappresentazioni irriducibili seguenti del gruppo O: A_2, F_1, F_2. Considerando ancora la struttura rotazionale del termine elettronico e vibrazionale fondamentale concludiamo da qui che per $J = 3$ gli stati di simmetria A_2 della funzione d'onda totale possono essere esclusivamente positivi, mentre i livelli dello stato F_1 possono essere sia positivi che negativi. Allo stesso modo per taluni dei primi valori di J si ottengono gli stati seguenti (scriviamo questi stati con i loro pesi statistici nucleari):

	(+)	(−)
$J=0$	—	$5A_2$
$J=1$	$3F_1$	—
$J=2$	$1E$	$1E_1$, $3F_1$
$J=3$	$5A_2$, $3F_1$	$3F_1$
$J=4$	$1E$, $3F_1$	$5A_2$, $1E$, $3F_1$

Capitolo XIV

COMPOSIZIONE DEI MOMENTI ANGOLARI

§ 106. *Simboli 3j*

La regola di composizione dei momenti ottenuta nel § 31 determina i valori possibili del momento angolare totale di un sistema composto da due particelle (o da parti piú complesse) dotate di momento angolare j_1 e j_2[1]). Questa regola è in realtà strettamente legata alle proprietà delle funzioni d'onda nelle rotazioni spaziali e segue direttamente dalle proprietà degli spinori.

Le funzioni d'onda di particelle con momenti angolari j_1 e j_2 sono spinori simmetrici di rango $2j_1$ e $2j_2$, e la funzione d'onda del sistema è data dal loro prodotto

$$\psi^{(1)\overbrace{\lambda\mu\ldots}^{2j_1}}\,\psi^{(2)\overbrace{\rho\sigma\ldots}^{2j_2}} \tag{106,1}$$

Simmetrizzando questo prodotto rispetto a tutti gli indici, otteniamo uno spinore simmetrico di rango $2\,(j_1+j_2)$ corrispondente a uno stato con momento angolare totale j_1+j_2. Contraiamo poi il prodotto (106,1) su una coppia di indici di cui uno deve appartenere a $\psi^{(1)}$ e l'altro a $\psi^{(2)}$ (in caso contrario si otterrebbe zero); allora, grazie alla simmetria di ciascuno degli spinori $\psi^{(1)}$ e $\psi^{(2)}$, il risultato non dipende dagli indici scelti fra λ, μ, . . . e ρ, σ . . . Dopo la simmetrizzazione si ottiene uno spinore simmetrico di rango $2\,(j_1+j_2-1)$ corrispondente ad uno stato con momento j_1+j_2-1[2]). Continuando questo processo, troviamo, conformemente alla

---

[1]) A rigore, ci riferiremo sempre, senza specificarlo ogni volta, a un sistema costituito da parti la cui interazione è cosí debole che in prima approssimazione i loro momenti si possano considerare conservativi.

Tutti i risultati esposti qui in seguito riguardano, ovviamente, non solo la composizione dei momenti totali di due particelle (o di sistemi), ma anche la composizione del momento orbitale e dello spin di uno stesso sistema nell'ipotesi che il legame spin-orbita sia sufficientemente debole.

[2]) Per evitare equivoci è opportuno fare l'osservazione seguente: la funzione d'onda di un sistema di due particelle è sempre uno spinore di rango $2\,(j_1+j_2)$ diverso, in generale, da $2j$, dove j è il momento totale del sistema. Tale spinore può, però, essere equivalente a uno spinore di rango inferiore. Cosí, la funzione d'onda di un sistema di due particelle con momenti $j_1=j_2=1/2$ è

regola che già conosciamo, che j prende i valori da $j_1 + j_2$ a $|j_1 - j_2|$, ciascuno di essi è preso una volta sola.

Dal punto di vista matematico, si tratta qui della scomposizione del prodotto diretto $D^{(j_1)} \times D^{(j_2)}$ di due rappresentazioni irriducibili del gruppo delle rotazioni (con dimensioni $2j_1 + 1$ e $2j_2 + 1$) in parti irriducibili. In questi termini, la regola della composizione dei momenti si scrive nella forma

$$D^{(j_1)} \times D^{(j_2)} = D^{(j_1+j_2)} + D^{(j_1+j_2-1)} + \ldots + D^{(|j_1-j_2|)}.$$

Per risolvere completamente il problema della composizione dei momenti, dobbiamo ancora considerare il problema della costruzione della funzione d'onda di un sistema con un dato valore del momento angolare totale secondo le funzioni d'onda delle due particelle di questo sistema.

Cominciamo dal caso piú semplice della composizione di due momenti con somma uguale a zero. È evidente allora che deve essere $j_1 = j_2$ e che per le proiezioni dei momenti si ha $m_1 = -m_2$. Siano ψ_{jm} le funzioni d'onda normalizzate degli stati di una particella con momento angolare j e con proiezione m (rappresentazione non spinoriale). La funzione d'onda cercata del sistema ψ_0 rappresenta la somma dei prodotti delle funzioni d'onda di entrambe le particelle con valori opposti di m:

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2j+1}} \sum_{m=-j}^{j} (-1)^{j-m} \psi^{(1)}_{jm} \psi^{(2)}_{j,-m} \qquad (106,2)$$

(j è il valore comune di j_1 e j_2). Il fattore davanti alla somma è il risultato della normalizzazione. I coefficienti della somma, d'altra parte devono avere tutti valore assoluto uguale, in quanto tutti i valori delle proiezioni m dei momenti delle particelle sono equiprobabili. L'alternarsi dei segni nella (106,2), è facile da determinare mediante la rappresentazione spinoriale delle funzioni d'onda. In notazioni spinoriali, la somma nella (106,2) rappresenta uno scalare (il momento totale del sistema è nullo!)

$$\psi^{(1)\lambda\mu\ldots}\psi^{(2)}_{\lambda\mu\ldots}, \qquad (106,3)$$

formato con due spinori di rango $2j$. Osservando questo, troviamo i segni nella (106,2) direttamente dalla formula (57,3).

Tuttavia, è da tener presente che, in generale, sono univoci solo i segni relativi dei termini della somma (106,2), mentre il segno generale può risultare dipendente dall' «ordine della composizione»

---

uno spinore di rango due; ma se il momento totale è $j = 0$, questo spinore è antisimmetrico e si riduce perciò a uno scalare. In generale, il momento totale j determina la simmetria della funzione d'onda spinoriale del sistema: essa è simmetrica rispetto ai $2j$ indici e antisimmetrica rispetto ai restanti.

dei momenti. Infatti, se si abbassano tutti gli indici spinoriali (fra i quali l'indice 1 si incontra $j+m$ volte e l'indice $2j-m$ volte) di $\psi^{(1)}$ e si elevano gli indici di $\psi^{(2)}$, lo scalare (106,3) sarà moltiplicato per $(-1)^{2j}$, cioè cambierà il segno per j semintero.

In secondo luogo, consideriamo un sistema con momento angolare totale nullo, costituito da tre particelle con momenti j_1, j_2, j_3 e con proiezioni m_1, m_2, m_3. La condizione che il momento angolare totale sia uguale a zero implica che $m_1+m_2+m_3=0$ e che j_1, j_2, j_3 abbiano valori tali che ciascuno di essi può essere ottenuto componendo vettorialmente gli altri due, cioè, geometricamente, j_1, j_2, j_3 devono essere lati di un triangolo; in altre parole, ciascuno di essi non è inferiore alla differenza e non è superiore alla somma degli altri due:

$$|j_1-j_2|\leqslant j_3\leqslant j_1+j_2, \text{ ecc.}$$

È evidente che la somma algebrica $j_1+j_2+j_3$ è allora un numero intero.

La funzione d'onda del sistema considerato ha la forma della somma

$$\psi_0=\sum_{m_1m_2m_3}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}\psi^{(1)}_{j_1m_1}\psi^{(2)}_{j_2m_2}\psi^{(3)}_{j_3m_3}, \tag{106,4}$$

estesa ai valori di ciascuna delle m_i nell'intervallo fra $-j_i$ e j_i. I coefficienti in questa formula si chiamano *simboli 3j di Wigner*. Per definizione, essi sono diversi da zero solo se è soddisfatta la condizione che

$$m_1+m_2+m_3=0.$$

Permutando gli indici 1, 2, 3 la funzione d'onda (106,4) può variare solo di un fattore di fase inessenziale. I simboli $3j$ possono di fatto essere determinati come puramente reali (vedi piú avanti), e la non univocità di ψ_0 può allora consistere solo nell'indeterminatezza del suo segno globale (come anche per la funzione (106,2)). Questo significa che la permutazione delle colonne del simbolo $3j$ o lo lascia immutato o ne cambia il segno.

Il metodo piú simmetrico per determinare i coefficienti nella somma (106,4), con il quale vengono di solito determinati i simboli $3j$, è il seguente. In notazioni spinoriali, ψ_0 rappresenta uno scalare formato come prodotto di tre spinori $\psi^{(1)\lambda\mu\ldots}$, $\psi^{(2)\lambda\mu\ldots}$, $\psi^{(3)\lambda\mu\ldots}$ che è stato contratto rispetto a tutte le coppie i indici dciascuna delle quali si riferisce a due spinori diversi. Conveniamo di scrivere in alto in $\psi^{(1)}$ l'indice spinoriale per ogni coppia relativa alle particelle 1 e 2, e in basso in $\psi^{(2)}$; nella coppia relativa alle particelle 2 e 3 in alto in $\psi^{(2)}$ e in basso in $\psi^{(3)}$; nella coppia relativa alle particelle 3 e 1 in alto in $\psi^{(3)}$ e in basso in $\psi^{(1)}$ (è facile

calcolare che ci sono in tutto, rispettivamente, $j_1 + j_2 - j_3$, $j_2 + j_3 - j_1$ e $j_1 + j_3 - j_2$ coppie di ciascuno « tipo »). Questa regola determina univocamente il segno di ψ_0.

È evidente che con tale definizione la permutazione ciclica degli indici 1, 2, 3 lascia immutata ψ_0. Questo significa che il simbolo $3j$ non varia permutando ciclicamente le sue colonne. Ma è facile vedere che la permutazione di due indici (qualsiasi) obbliga ad elevare gli indici in basso e ad abbassare quelli in alto in tutte le $j_1 + j_2 + j_3$ coppie. Questo significa che ψ_0 viene moltiplicata per $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$; in altre parole, i simboli $3j$ godono della proprietà

$$\begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \text{ ecc.,} \qquad (106,5)$$

cioè cambiano di segno nella permutazione di due colonne se $j_1 + j_2 + j_3$ è un numero dispari.

Infine, è facile vedere che

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}. \qquad (106,6)$$

Infatti, il cambiamento del segno delle componenti z di tutti i momenti può essere considerato come risultato di una rotazione di angolo π attorno all'asse y. Ma tale trasformazione è equivalente all'elevamento di tutti gli indici spinoriali in basso e all'abbassamento di tutti gli indici spinoriali in alto (vedi (58,5)).

Dalla espressione (106,4) si può ottenere una formula molto importante che determina la funzione d'onda ψ_{jm} di un sistema costituito da due particelle e con dati valori di j e m. A questo scopo considereremo l'insieme delle due particelle 1 e 2 come un unico sistema. Poiché il momento angolare $\mathbf{j}$ di questo sistema insieme con il momento angolare $\mathbf{j}_3$ della particella 3 dà zero, si deve avere $j = j_3$, $m = -m_3$. Secondo la formula (106,2) si può allora scrivere

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2j+1}} \sum_m (-1)^{j-m} \psi_{jm} \psi^{(3)}_{j,\,m}. \qquad (106,7)$$

Questa formula è da confrontare con l'espressione (106,4) (nella quale poniamo j, $-m$, in luogo di j_3, m_3). Preliminarmente però occorre tener conto del fatto che la regola mediante la quale si forma la somma nella (106,7) conformemente alla (106,3) non corrisponde alla regola con cui si costruisce la somma (106,4): per ridurre la (106,7) alla (106,4), occorre, come è facile capire, permutare gli indici in alto ed in basso nelle coppie corrispondenti alle particelle 1 e 3; ciò comporta la comparsa del fattore supplementare

$(-1)^{j_1-j_2+j_3}$. Si ottiene infine[1]):

$$\psi_{jm} = (-1)^{j_1-j_2+m}\sqrt{2j+1}\sum_{m_1,\,m_2}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix}\psi^{(1)}_{j_1m_1}\psi^{(2)}_{j_2m_2}, \qquad (106,8)$$

dove le somme rispetto a m_1 ed m_2 sono vincolate dalla condizione $m_1 + m_2 = m$. La formula (106,8) dà lo sviluppo cercato della funzione d'onda del sistema in funzioni d'onda delle due particelle momenti aventi determinati j_1 e j_2. La si può scrivere nella forma

$$\psi_{jm} = \sum_{m_1m_2}\langle m_1m_2 \,|\, jm\rangle\,\psi^{(1)}_{j_1m_1}\psi^{(2)}_{j_2m_2}, \quad m_2 = m - m_1. \qquad (106,9)$$

I coefficienti

$$\langle m_1m_2 \,|\, jm\rangle = (-1)^{j_1-j_2+m}\sqrt{2j+1}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \qquad (106,10)$$

costituiscono la matrice di trasformazione di un sistema ortonormale completo di $(2j_1 + 1)\,(2j_2 + 1)$ funzioni d'onda degli stati $|\, m_1m_2\rangle$ in un sistema di funzioni d'onda degli stati $|\, jm\rangle$ (per dati valori di j_1, j_2). Essi si chiamano *coefficienti della addizione vettoriale* o *coefficienti di Clebsch-Gordan*. Il simbolo $\langle m_1m_2 \,|\, jm\rangle$ è la notazione generalmente in uso per i coefficienti dello sviluppo di un sistema di funzioni secondo un altro sistema di funzioni secondo la (11,18). Per semplificare la scrittura, abbiamo omesso in questo simbolo i numeri quantici j_1, j_2 che coincidono in entrambi i sistemi di funzioni; in caso di necessità questi numeri vanno inclusi nella notazione: $\langle j_1m_1j_2m_2 \,|\, j_1j_2jm\rangle$[2]).

La matrice di trasformazione (106,9) è unitaria (vedi § 12). Quindi i coefficienti della trasformazione inversa

$$\psi^{(1)}_{j_1m_1}\psi^{(2)}_{j_2m_2} = \sum_{j=|\,j_2-j_1\,|}^{j_1+j_2}\langle j,\, m_1+m_2 \,|\, m_1m_2\rangle\,\psi_{j,\,m_1+m_2} \qquad (106,11)$$

sono coniugati complessi dei coefficienti della trasformazione (106,9). Vedremo piú avanti che questi coefficienti sono reali; si ha perciò semplicemente

$$\langle m_1m_2 \,|\, jm\rangle = \langle jm \,|\, m_1m_2\rangle.$$

---

[1]) Nell'inversione del tempo le funzioni d'onda vanno sostituite secondo la (60,2):

$$\psi_{jm} \to (-1)^{j-m}\psi_{j,\,-m}.$$

È facile provare che con questa legge di trasformazione per le funzioni $\psi_{j_1m_1}$, $\psi_{j_2m_2}$ nel secondo membro della (106,8), allo stesso modo si trasforma anche la funzione ψ_{jm} nel primo membro.

[2]) Nella letteratura per i coefficienti di Clebsch-Gordan si usano anche i simboli

$$C^{jm}_{m_1m_2} \text{ o } C^{jm}_{j_1m_1j_2m_2}.$$

Secondo le regole generali della meccanica quantistica, i quadrati dei coefficienti dello sviluppo (106,11) determinano le probabilità del sistema di avere questo o quel valore di j, m (per j_1, m_1 e j_2, m_2 dati).

L'unitarietà della trasformazione (106,9) significa che i suoi coefficienti soddisfano determinate condizioni di ortogonalità. Secondo le formule (12,5) e (12,6) abbiamo

$$\sum_{m_1, m_2} \langle m_1 m_2 | jm \rangle \langle m_1 m_2 | j'm' \rangle =$$

$$= (2j+1) \sum_{m_1, m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j' \\ m_1 & m_2 & -m' \end{pmatrix} = \delta_{jj'} \delta_{mm'}, \tag{106,12}$$

$$\sum_j \langle m_1 m_2 | jm \rangle \langle m_1' m_2' | jm \rangle =$$

$$= \sum_j (2j+1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1' & m_2' & -m \end{pmatrix} =$$

$$= \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'}. \tag{106,13}$$

L'espressione generale esplicita dei simboli $3j$ è assai complessa. La si può scrivere nella forma[1])

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \left[\frac{(j_1+j_2-j_3)!\,(j_1-j_2+j_3)!\,(-j_1+j_2+j_3)!}{(j_1+j_2+j_3+1)!} \right]^{1/2} \times$$

$$\times [(j_1+m_1)!\,(j_1-m_1)!\,(j_2+m_2)!\,(j_2-m_2)!\,(j_3+m_3)!\,(j_3-m_3)!]^{1/2} \times$$

$$\times \sum_z \{[(-1)^{z+j_1-j_2-m_3}]\,[z!\,(j_1+j_2-j_3-z)!\,(j_1-m_1-z)! \times$$

$$\times (j_2+m_2-z)!\,(j_3-j_2+m_1+z)!\,(j_3-j_1-m_2+z)!]^{-1}\}. \tag{106,14}$$

La somma è presa su tutti i numeri interi z; ma poiché il fattoriale di un numero negativo è infinito, il numero di termini nella somma

---

[1]) I coefficienti dello sviluppo (106,9) sono stati originariamente calcolati da *Wigner* (1931). Le proprietà di simmetria di questi coefficienti e la loro espressione simmetrica (106,14) sono state determinate da *G. Racah* (1942). Il modo piú diretto per calcolarli è, probabilmente, il passaggio diretto dalla rappresentazione spinoriale di ψ_0 (adeguatamente normalizzata) alla rappresentazione sotto forma di somma (106,4) mediante la formula di corrispondenza (57,6) (osserviamo che la realtà del coefficiente in questa formula comporta automaticamente la realtà dei simboli $3j$). Un'altra deduzione è data nel libro di *Edmonds* (vedi la nota alla pag. 263). Da questo stesso libro è stata presa la tabella dei simboli $3j$ riportata sotto.

è di fatto finito. Il coefficiente davanti alla somma è esplicitamente simmetrico rispetto agli indici 1, 2, 3; ma la simmetria della somma si rivela dopo un cambiamento appropriato della notazione della variabile di somma z.

Oltre alle proprietà di simmetria (106,5), (106,6) che seguono semplicemente dalla definizione dei simboli $3j$, questi ultimi posseggono anche altre proprietà di simmetria la cui deduzione è, però, piú difficile : noi non la riporteremo. È opportuno formulare queste proprietà introducendo la tabella quadrata (3×3) di numeri legati con i parametri dei simboli $3j$ nel modo seguente:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} j_2+j_3-j_1 & j_3+j_1-j_2 & j_1+j_2-j_3 \\ j_1-m_1 & j_2-m_2 & j_3-m_3 \\ j_1+m_1 & j_2+m_2 & j_3+m_3 \end{bmatrix} \tag{106,15}$$

(la somma dei numeri in ogni riga e in ogni colonna di questa tabella è uguale a $j_1 + j_2 + j_3$). Allora: 1) lo scambio di due colonne qualsiasi della tabella moltiplica i simboli $3j$ per $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$ (questa proprietà coincide con la (106,5)); 2) lo stesso è valido per lo scambio di due righe qualsiasi (per quanto concerne le due ultime righe, questa proprietà coincide con la (106,6)); 3) il simbolo $3j$ non varia se si scambiano le righe della tabella con le sue colonne[1]).

Riportiamo alcune delle formule piú semplici per qualche caso particolare. Il valore

$$\begin{pmatrix} j & j & 0 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m} \frac{1}{\sqrt{2j+1}} \tag{106,16}$$

corrisponde alla formula (106,2). Le formule

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_1+j_2 \\ m_1 & m_2 & -m_1-m_2 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1-j_2+m_1+m_2} \times$$

$$\times \left[\frac{(2j_1)!\,(2j_2)\,(j_1+j_2+m_1+m_2)!\,(j_1+j_2-m_1-m)_2!}{(2j_1+2j_2+1)!\,(j_1+m_1)!\,(j_1-m_1)!\,(j_2+m_2)!\,(j_2-m_2)!} \right]^{1/2}, \tag{106,17}$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_1 & -j_1-m_3 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{-j_1+j_2+m_3} \times$$

$$\times \left[\frac{(2j_1)!\,(-j_1+j_2+j_3)!\,(j_1+j_2+m_3)!\,(j_3-m_3)!}{(j_1+j_2+j_3+1)!\,(j_1-j_2+j_3)!\,(j_1+j_2-j_3)!\,(-j_1+j_2-m_3)!\,(j_3+m_3)!} \right]^{1/2}$$

---

[1]) Vedi T. Regge, *Nuovo Cimento* **10**, 544 (1958); **11**, 116 (1959). Per un piú approfondito approccio matematico della proprietà di simmetria (106,15) (cosí come della proprietà (108,3) dei simboli $6j$ che verrà data piú avanti) vedi articolo di *J. A. Smorodinskij* e *L. A. Scelepin*, UFN (Successi delle scienze fisiche) **106**, 3 (1972).

si deducono direttamente dalla formula (106,14). Quanto alla deduzione della formula

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^p \left[\frac{(j_1+j_2-j_3)!\,(j_1-j_2+j_3)!\,(-j_1+j_2+j_3)!}{(2p+1)!} \right]^{1/2} \times$$

$$\times \frac{p!}{(p-j_1)!\,(p-j_2)!\,(p-j_3)!}, \qquad (106,18)$$

dove $2p = j_1 + j_2 + j_3$ è un numero pari, essa richiede dei calcoli supplementari[1]) (per $2p$ dispari questo simbolo $3j$ è nullo in virtú della proprietà di simmetria (106,6)).

Nella tabella 9 sono dati, a titolo di esempio, i valori dei simboli $3j$ per $j_3 = 1/2$, 1, 3/2, 2. Per ciascun j_3 è dato il numero minimo di simboli $3j$ a partire dai quali si possono ricavare gli altri mediante le relazioni (106,5), (106,6).

Tabella 9

Formule per i simboli $3j$

$\begin{pmatrix} j+1/2 & j & 1/2 \\ m & -m-1/2 & 1/2 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m-1/2} \left[\frac{j-m+1/2}{(2j+1)(2j+2)} \right]^{1/2}$	
$(-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j_1 & j & 1 \\ m & -m-m_3 & m_3 \end{pmatrix}$	
j_1 \ m_3	0
j	$\frac{2m}{[2j(2j+1)(2j+2)]^{1/2}}$
$j+1$	$-\left[\frac{2(j+m+1)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)} \right]^{1/2}$
j_1 \ m_3	1
j	$\left[\frac{2(j-m)(j+m+1)}{2j(2j+1)(2j+2)} \right]^{1/2}$
$j+1$	$-\left[\frac{(j-m)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)} \right]^{1/2}$

[1]) Vedi il libro già citato di *Edmonds*.

Tabella 9 (Segue)

$$(-1)^{j-m+1/2}\begin{pmatrix} j_1 & j & \frac{3}{2} \\ m & -m-m_3 & m_3 \end{pmatrix}$$

j_1 \ m_3	$\frac{1}{2}$
$j+\frac{1}{2}$	$-\left(j+3m+\frac{3}{2}\right)\left[\frac{j-m+\frac{1}{2}}{2j\,(2j+1)\,(2j+2)\,(2j+3)}\right]^{1/2}$
$j+\frac{3}{2}$	$\left[\frac{3\left(j-m+\frac{1}{2}\right)\left(j-m+\frac{3}{2}\right)\left(j+m+\frac{3}{2}\right)}{(2j+1)\,(2j+2)\,(2j+3)\,(2j+4)}\right]^{1/2}$

j_1 \ m_3	$\frac{3}{2}$
$j+\frac{1}{2}$	$-\left[\frac{3\left(j-m-\frac{1}{2}\right)\left(j-m+\frac{1}{2}\right)\left(j+m+\frac{3}{2}\right)}{2j\,(2j+1)\,(2j+2)\,(2j+3)}\right]^{1/2}$
$j+\frac{3}{2}$	$\left[\frac{\left(j-m-\frac{1}{2}\right)\left(j-m+\frac{1}{2}\right)\left(j-m+\frac{3}{2}\right)}{(2j+1)\,(2j+2)\,(2j+3)\,(2j+4)}\right]^{1/2}$

$$(-1)^{j-m}\begin{pmatrix} j_1 & j & 2 \\ m & -m-m_3 & m_3 \end{pmatrix}$$

j_1 \ m_3	0
j	$\frac{2\,[3m^2-j\,(j+1)]}{[(2j-1)2j\,(2j+1)\,(2j+2)\,(2j+3)]^{1/2}}$
$j+1$	$-2m\left[\frac{6\,(j+m+1)\,(j-m+1)}{2j\,(2j+1)\,(2j+2)\,(2j+3)\,(2j+4)}\right]^{1/2}$
$j+2$	$\left[\frac{6\,(j+m+2)\,(j+m+1)\,(j-m+2)\,(j-m+1)}{(2j+1)\,(2j+2)\,(2j+3)\,(2j+4)\,(2j+5)}\right]^{1/2}$

Tabella 9 (Segue)

j_1 \ m_3	1
j	$(1+2m)\left[\frac{6(j+m+1)(j-m)}{(2j-1)2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)}\right]^{1/2}$
$j+1$	$-2(j+2m+2)\left[\frac{(j-m+1)(j-m)}{2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)}\right]^{1/2}$
$j+2$	$2\left[\frac{(j+m+2)(j-m+2)(j-m+1)(j-m)}{(2j+1)(2i+2)(2j+3)(2j+4)(2j+5)}\right]^{1/2}$

j_1 \ m_3	2
j	$\left[\frac{6(j-m-1)(j-m)(j+m+1)(j+m+2)}{(2j-1)2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)}\right]^{1/2}$
$j+1$	$-2\left[\frac{(j-m-1)(j-m)(j-m+1)(j+m+2)}{2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)}\right]^{1/2}$
$j+2$	$\left[\frac{(j-m-1)(j-m)(j-m+1)(j-m+2)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)(2j+5)}\right]^{1/2}$

PROBLEMA

Determinare la dipendenza angolare delle funzioni d'onda di una particella con spin 1/2 negli stati con valori dati del momento orbitale l, del momento totale j e della sua proiezione m.

Soluzione. Il problema si risolve con la formula generale (106,8) in cui occorre intendere per $\psi^{(1)}$ le autofunzioni del momento orbitale (cioè le funzioni sferiche Y_{lml}), e per $\psi^{(2)}$ la funzione d'onda di spin $\chi(\sigma)$, (dove $\sigma = \pm 1/2$):

$$\psi_{jm} = (-1)^{l+m-1/2}\sqrt{2j+1}\sum_{\sigma}\begin{pmatrix} l & 1/2 & j \\ m-\sigma & \sigma & -m \end{pmatrix} Y_{l,\,m-\sigma}\chi(\sigma).$$

Sostituendovi i valori dei simboli $3j$, otteniamo

$$\psi_{l+1/2,\,m} = \sqrt{\frac{j+m}{2j}}\,\chi\left(\frac{1}{2}\right)Y_{l,\,m-1/2} + \sqrt{\frac{j-m}{2j}}\,\chi\left(-\frac{1}{2}\right)Y_{l,\,m+1/2},$$

$$\psi_{l-1/2,\,m} = -\sqrt{\frac{j-m+1}{2j+2}}\,\chi\left(\frac{1}{2}\right)Y_{l,\,m-1/2} + \sqrt{\frac{j+m+1}{2j+2}}\,\chi\left(-\frac{1}{2}\right)Y_{l,\,m+1/2}.$$

§ 107. *Elementi di matrice di tensori*

Nel § 29 abbiamo ricavato le formule che determinano la dipendenza degli elementi di matrice di una grandezza fisica vettoriale dai valori della proiezione del momento angolare. Queste formule sono in realtà un caso particolare delle formule generali che risolvono lo stesso problema per un tensore irriducibile (vedi pag. 259) di rango qualsiasi[1]).

L'insieme di $2k+1$ componenti di un tensore irriducibile di rango k (k è un numero intero) è, per le sue proprietà di trasformazione, equivalente all'insieme di $2k+1$ funzioni sferiche Y_{kq} ($q = -k, \ldots, k$) (vedi nota alla pag. 259). Questo significa che, formando appropriate combinazioni lineari delle componenti del tensore, si può ottenere un insieme di grandezze che nelle rotazioni si trasformano come le funzioni Y_{kq}. L'insieme di queste grandezze, che indicheremo qui con f_{kq}, si chiama *tensore sferico* di rango k.

Cosí, a un vettore corrisponde il valore $k=1$, e le grandezze f_{1q} sono legate alle componenti del vettore dalle formule:

$$f_{10} = ia_z, \quad f_{1,\pm 1} = \mp \frac{i}{\sqrt{2}}(a_x \pm ia_y) \tag{107,1}$$

(cfr. (57,7)). Le formule analoghe per un tensore di rango due hanno la forma

$$\begin{gathered} f_{20} = -\sqrt{\frac{3}{2}}\, a_{zz}, \quad f_{2,\pm 1} = \pm(a_{xz} \pm ia_{yz}), \\ f_{2,\pm 2} = -\frac{1}{2}(a_{xx} - a_{yy} \pm 2ia_{xy}) \end{gathered} \tag{107,2}$$

(con $a_{xx} + a_{yy} + a_{zz} = 0$)[2]).

I prodotti tensoriali di due (o piú) tensori sferici $f_{k_1q_1}$, $f_{k_2q_2}$ si costituiscono conformemente alle regole della composizione dei momenti angolari, dove k_1, k_2 fungono formalmente da « momenti angolari » dei tensori corrispondenti. In tal modo, da due tensori sferici di rango k_1 e k_2 si possono formare tensori sferici di rango $K = k_1 + k_2, \ldots, |k_1 - k_2|$ secondo le formule

$$\begin{aligned} (f_{k_1}q_{k_2})_{KQ} &= \sum_{q_1q_2} \langle q_1q_2 | KQ \rangle f_{k_1q_1} g_{k_2q_2} = \\ &= (-1)^{k_1-k_2+Q}\sqrt{2K+1} \sum_{q_1q_2} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & K \\ q_1 & q_2 & -Q \end{pmatrix} f_{k_1q_2} g_{k_1q_2} \end{aligned} \tag{107,3}$$

---

[1]) Lo studio delle questioni esaminate nei §§ 107-109 e la maggior parte dei risultati che vi sono esposti appartengono a *Racah* (1942-1943).

[2]) È sottinteso qui che il valore complesso delle grandezze f_{kq} è legato soltanto al passaggio alle componenti sferiche: s'intende cioè che le componenti cartesiane iniziali del tensore sono reali.

(cfr. (106,9)). Tuttavia, il prodotto scalare di due tensori sferici di rango uguale k, si è soliti definire come segue

$$(f_k g_k)_{00} = \sum_q (-1)^{k-q} f_{kq} g_{k,-q}. \tag{107,4}$$

Questa definizione differisce da quella secondo la formula (107,3) con $K = Q = 0$ per il fattore $\sqrt{2k+1}$ (cfr. (106,2))[1]. Essa si può rappresentare anche nella forma

$$(f_k g_k)_{00} = \sum_q f_{kq} g^*_{kq},$$

osservando che la coniugazione complessa di un tensore sferico è fatta secondo la regola

$$f^*_{kq} = (-1)^{k-q} f_{k,-q}$$

(cfr. (28,9))[2].

La rappresentazione delle grandezze fisiche nella forma di tensori sferici è particolarmente comoda per il calcolo dei loro elementi di matrice, in quanto consente di usare a questo scopo i risultati della teoria della composizione dei momenti angolari.

Per definizione di elementi di matrice, abbiamo

$$\hat{f}_{kq} \psi_{njm} = \sum_{n'j'm'} \langle n'j'm' | f_{kq} | njm \rangle \psi_{n'j'm'}, \tag{107,5}$$

dove ψ_{njm} sono le funzioni d'onda degli stati stazionari del sistema caratterizzati dalla grandezza del suo momento angolare j, dalla sua proiezione m e dall'insieme degli altri numeri quantici n. Per le loro proprietà di trasformazione le funzioni del secondo e del primo membro dell'uguaglianza (107,5) corrispondono alle funzioni nel secondo e nel primo membro dell'uguaglianza (106,11). Ne seguono immediatamente le regole di selezione.

Gli elementi di matrice delle componenti f_{kq} di un tensore irriducibile di rango k sono diversi da zero solo per le transizioni $jm \to j'm'$ che soddisfano la « regola della composizione dei momenti angolari » $\mathbf{j}' = \mathbf{j} + \mathbf{k}$; i numeri j', , k devono allora soddisfare la « regola del triangolo « (cioè possono essere i lati di un triangolo), ed $m' = m + q$. In particolare, gli elementi di matrice diagonali possono essere diversi da zero solo se è soddisfatta la condizione $2j \geqslant k$.

---

[1]) Se **A** e **B** sono due vettori corrispondenti, secondo le formule (107,1), ai tensori sferici f_{1q} e g_{1q}, si ha

$$(f_1 g_1)_{00} = \mathbf{AB}.$$

[2]) Ripetiamo qui l'osservazione già fatta a proposito della formula (106,8): con tale regola la coniugazione complessa dei tensori di rango k_1 e k_2 nel secondo membro dell'uguaglianza (107,3) comporta la stessa coniugazione del tensore di rango K nel primo membro.

Inoltre, dalla stessa analogia nelle trasformazioni, risulta che i coefficienti nella somma (107,5) devono essere proporzionali ai coefficienti nella (106,11) (*teorema di Wigner-Eckart*). In tal modo si determina la dipendenza dei coefficienti dai numeri m, m', e in relazione a ciò si rappresentano gli elementi di matrice nella forma

$$\langle n'j'm' \,|\, f_{kq} \,|\, njm\rangle = i^k (-1)^{j_{\max}-m'} \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \langle n'j' \,\|\, f_k \,\|\, nj\rangle \tag{107,6}$$

($j_{\max}$ è il piú grande fra i numeri j e j'), dove $\langle n'j' \,\|\, f_k \,\|\, nj\rangle$ sono grandezze non dipendenti da m, m', q; esse sono dette *elementi di matrice ridotti*. Questa formula risolve il problema di determinare la dipendenza degli elementi di matrice dalle proiezioni dei momenti angolari. Questa dipendenza risulta completamente legata alle proprietà di simmetria rispetto al gruppo delle rotazioni, mentre la dipendenza dagli altri numeri quantici è determinata dalla natura fisica delle grandezze stesse f_{kq}[1]).

Gli operatori $\hat{f}_{kq}$ sono legati fra di loro dalle relazioni

$$\hat{f}^{+}_{kq} = (-1)^{k-q} \hat{f}_{k,-q}. \tag{107,7}$$

Per i loro elementi di matrice si ha perciò l'uguaglianza

$$\langle n'j'm' \,|\, f_{kq} \,|\, njm\rangle^* = (-1)^{k-q} \langle njm \,|\, f_{k,-q} \,|\, n'j'm'\rangle. \tag{107,8}$$

Sostituendovi la (107,6) e servendoci delle proprietà (106,5) e (106,6) dei simboli $3j$, otteniamo per gli elementi di matrice ridotti la relazione di « hermiticità »[2])

$$\langle n'j' \,\|\, f_k \,\|\, nj\rangle = \langle nj \,\|\, f_k \,\|\, n'j'\rangle^*. \tag{107,9}$$

Gli elementi di matrice dello scalare (107,4) sono diagonali rispetto a j ed m. Secondo la regola di moltiplicazione delle matrici abbiamo

$$\langle n'jm \,|\, (f_k g_k)_{00} \,|\, njm\rangle = \\ = \sum_q (-1)^{k-q} \sum_{n''j''m''} \langle n'jm \,|\, f_{kq} \,|\, n''j''m''\rangle \langle n''j''m'' \,|\, g_{k,-q}\rangle.$$

Sostituendovi le espressioni (107,6) e sommando su q ed m'' mediante le relazioni di ortogonalità dei simboli $3j$ (106,12), otteniamo la formula seguente:

$$\langle n'jm \,|\, (f_k g_k)_{00} \,|\, njm\rangle = \frac{1}{2j+1} \sum_{n''j''} \langle n'j \,\|\, f_k \,\|\, n''j''\rangle \langle n''j'' \,\|\, g_k \,\|\, nj\rangle. \tag{107,10}$$

---

[1]) In particolare, dai risultati ottenuti si ottengono immediatamente le regole di selezione per gli elementi di matrice di un vettore (date nel § 29) e le formule (29,7)-(29,9).

[2]) Il fattore di fase nella definizione (107,6) è scelto in modo tale che questa uguaglianza sia soddisfatta.

In modo analogo si possono ottenere facilmente le formule della somma dei quadrati degli elementi di matrice:

$$\sum_{qm'} |\langle n'j'm' | f_{kq} | njm\rangle|^2 = \frac{1}{2j+1} |\langle n'j' \| f_k \| nj\rangle|^2, \qquad (107,11)$$

$$\sum_{mm'} |\langle n'j'm' | f_{kq} | njm\rangle|^2 = \frac{1}{2k+1} |\langle n'j' \| f_k \| nj\rangle|^2. \qquad (107,12)$$

Nella prima, la somma è estesa a q ed m' per un dato m, nella seconda ad m e m' per un dato q (si ha sempre $m' = m + q$).

Consideriamo, a titolo di riferimento, il caso in cui le grandezze f_{kq} sono le funzioni sferiche stesse Y_{kq} e diamo le espressioni dei loro elementi di matrice per le transizioni fra stati di una particella con momenti orbitali interi l_1 ed l_2, cioè degli integrali

$$\langle l_1 m_1 | Y_{lm} | l_2 m_2\rangle = \int Y^*_{l_1 m_1} Y_{lm} Y_{l_2 m_2} do. \qquad (107,13)$$

Oltre alla regola di selezione corrispondente alla regola della composizione dei momenti angolari ($\mathbf{l} + \mathbf{l}_2 = \mathbf{l}_1$), per questi elementi di matrice vale anche la regola secondo la quale la somma $l + l_1 + l_2$ deve essere un numero pari. Questa regola è legata alla conservazione della parità, che implica, che il prodotto delle parità $(-1)^{l_1+l_2}$ di entrambi gli stati deve coincidere con la parità $(-1)^l$ della grandezza fisica considerata (vedi § 30).

Gli elementi di matrice (107,13) sono un caso particolare di un integrale piú generale che sarà calcolato nel § 110 (vedi nota alla pag. 529); essi sono dati dalla formula

$$\langle l_1 m_1 | Y_{lm} | l_2 m_2\rangle = (-1)^{m_1} i^{-l_1+l_2+l} \begin{pmatrix} l_1 & l & l_2 \\ -m_1 & m & m_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times$$
$$\times \left[\frac{(2l+1)(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi}\right]^{1/2}. \qquad (107,14)$$

In particolare, per $m_1 = m_2 = m = 0$ si trova che l'integrale del prodotto di tre polinomi di Legendre è uguale a

$$\int_{-1}^{1} P_l(\mu) P_{l_1}(\mu) P_{l_2}(\mu) d\mu = 2 \begin{pmatrix} l_1 & l & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2. \qquad (107,15)$$

§ *108. Simboli 6j*

Nel § 106 abbiamo definito i simboli $3j$ come i coefficienti nella somma (106,4) che dà la funzione d'onda di un sistema di tre particelle con momento angolare totale nullo. Dal punto di vista delle proprietà di trasformazione nelle rotazioni, questa somma è uno scalare. Ne segue che il complesso dei simboli $3j$ con dati valori di j_1, j_2, j_3 (e con tutti i possibili m_1, m_2, m_3) può essere considerato

come un insieme di grandezze che si trasformano in una rotazione secondo una legge, contrastante con la legge di trasformazione dei prodotti $\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}\psi_{j_3m_3}$ in modo tale da assicurare l'invarianza di tutta la somma.

Da questo punto di vista, si può porre la questione della costruzione di uno scalare con i soli simboli $3j$. Tale scalare deve dipendere solo dai numeri j, anziché dai numeri m, che variano in una rotazione. In altre parole, esso deve esprimersi sotto forma di somme su tutti i numeri m. Ogni somma di questo tipo consiste nella « contrazione » del prodotto di due simboli $3j$ secondo la regola

$$\sum_m (-1)^{j-m}\begin{pmatrix} j & \cdot & \cdot \\ m & \cdot & \cdot \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j & \cdot & \cdot \\ -m & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \tag{108,1}$$

(cfr. con il modo di costruzione dello scalare (106,2)).

Poiché ogni « contrazione » interessa una coppia di m, per formare uno scalare completo, occorre considerare i prodotti di un numero pari di simboli $3j$. La contrazione del prodotto di due simboli $3j$ dà, in virtú della loro ortogonalità, il risultato banale:

$$\sum_{m_1m_2m_3}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix}(-1)^{j_1+j_2+j_3-m_1-m_2-m_3} =$$

$$= \sum_{m_1m_2m_3}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}^2 = 1$$

(abbiamo usato qui l'uguaglianza $m_1 + m_2 + m_3 = 0$ e le formule (106,6) e (106,12). Quindi il numero minimo di fattori indispensabile per ottenere uno scalare non banale è uguale a quattro.

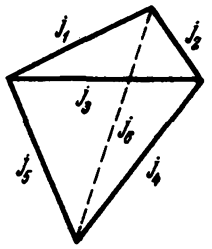


Fig. 45

In ogni simbolo $3j$ i tre numeri j costituiscono geometricamente un triangolo chiuso. Poiché nella « contrazione » ogni numero j deve figurare in due simboli $3j$, è chiaro che per la costruzione di uno scalare dai prodotti di quattro simboli $3j$ si hanno 6 numeri j che geometricamente devono rappresentare le lunghezze degli spigoli di un tetraedro irregolare (fig. 45); a ciascuno dei simboli $3j$ corrisponde una delle sue facce. Nella definizione dello scalare cercato è stata accettata una condizione determinata relativa al processo di contrazione, che si esprime con la formula seguente:

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix} = \sum_{\text{tutti } m} (-1)^{\sum_i (j_i - m_i)}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} j_1 & j_5 & j_6 \\ m_1 & -m_5 & m_6 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_4 & j_2 & j_6 \\ m_4 & m_2 & -m_6 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_4 & j_5 & j_3 \\ -m_4 & m_5 & m_3 \end{pmatrix}. \tag{108,2}$$

La somma è estesa qui a tutti i valori possibili di tutti i numeri m; ma poiché la somma di tre m in ogni simbolo $3j$ deve essere nulla, di fatto solo tre dei sei m sono indipendenti. Le grandezze definite dalla formula (108,2) si chiamano *simboli* $6j$ o *coefficienti di Racah*[1]).

Dalla definizione (108,2), tenendo conto delle proprietà di simmetria dei simboli $3j$, è facile vedere che il simbolo $6j$ non varia nello scambio delle sue tre colonne, e in ogni coppia di colonne si possono permutare i j superiori con i j inferiori. In virtù di queste proprietà di simmetria, la successione dei numeri $j_1 \ldots j_6$ nel simbolo $6j$ si può rappresentare in 24 forme equivalenti[2]). Inoltre, i simboli $6j$ posseggono ancora una proprietà di simmetria, meno evidente, che stabilisce l'uguaglianza fra simboli con diversi insiemi di numeri j:

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_1 & \frac{1}{2}(j_2+j_5+j_3-j_6) & \frac{1}{2}(j_3+j_6+j_2-j_5) \\ j_4 & \frac{1}{2}(j_2+j_5+j_6-j_3) & \frac{1}{2}(j_3+j_6+j_5-j_2) \end{Bmatrix} \tag{108,3}$$

(*T. Regge*, 1959)[3]).

Diamo una relazione utile fra i simboli $6j$ e i simboli $3j$, che si può ottenere usando la definizione (108,2):

$$\sum_{m_4 m_5 m_6} (-1)^{j_4+j_5+j_6-m_4-m_5-m_6} \begin{pmatrix} j_1 & j_5 & j_6 \\ m_1 & -m_5 & m_6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_4 & j_2 & j_6 \\ m_4 & m_2 & -m_6 \end{pmatrix} \times$$
$$\times \begin{pmatrix} j_4 & j_5 & j_3 \\ -m_4 & m_5 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix}. \tag{108,4}$$

L'espressione sommata nel primo membro dell'uguaglianza differisce dalla somma nella (108,2) per l'assenza di un fattore (di un simbolo $3j$). Si può perciò dire che la somma nella (108,4) è rappresentata dal tetraedro (fig. 45) privo di una delle sue facce; questo determina la differenza fra la somma e lo scalare. In altre parole, essa corrisponde per le sue proprietà di trasformazione a uno dei simboli $3j$, quello che sta nel secondo membro dell'uguaglianza (108,4), al quale essa deve essere proporzionale. Quanto al coefficiente di proporzionalità (il simbolo $6j$ nel secondo membro dell'ugua-

---

[1]) Nella letteratura si usa anche la notazione

$$W(j_1 j_2 j_4 j_5;\ j_3 j_6) = (-1)^{j_1+j_2+j_4+j_5} \begin{Bmatrix} j_1 j_2 j_3 \\ j_4 j_5 j_6 \end{Bmatrix}.$$

[2]) Se si immagina che il tetraedro della fig. 45 sia regolare, le 24 permutazioni equivalenti dei numeri j si possono ottenere come risultato dell'applicazione di 24 trasformazioni di simmetria (rotazioni e riflessioni) del tetraedro.

[3]) Vedi nota alla pag. 512.

glianza), lo si può facilmente ottenere moltiplicando i due membri dell'uguaglianza per $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ e sommando sui numeri restanti m_1, m_2, m_3.

I simboli $6j$ compaiono in modo naturale nello studio dei problemi connessi alla composizione di tre momenti angolari.

Supponiamo che i tre momenti angolari j_1, j_2, j_3 siano composti in modo da avere momento risultante J. L'assegnazione del momento angolare J (e della sua proiezione M), non determina ancora univocamente lo stato del sistema; esso dipende anche dal tipo di composizione dei momenti (o, come si dice, dallo schema del loro accoppiamento).

Consideriamo, per esempio, due tali schemi di accoppiamento: 1) prima i momenti angolari j_1 e j_2 vengono composti nel momento angolare totale j_{12}, e poi j_{12} e j_3 vengono composti nel momento angolare totale J; 2) i momenti angolari j_2 e j_3 vengono composti in j_{23}, e poi j_{23} e j_1 in J. Al primo schema corrispondono stati in cui (accanto a j_1, j_2, j_3, J, M) ha un valore determinato la grandezza j_{12}; indichiamone le funzioni d'onda con $\psi_{j_{12}JM}$ (omettendo, per brevità, gli indici $j_1j_2j_3$). Analogamente, indichiamo le funzioni d'onda del secondo schema di accoppiamento con $\psi_{j_{23}JM}$. In entrambi i casi i valori del momento angolare « intermedio » (j_{12} o j_{23}) non sono, in generale, univoci, cosicché abbiamo (per dati J, M) due diversi complessi di stati che differiscono per i valori di j_{12} o j_{23}. Secondo le regole generali, le funzioni di questi due insiemi sono legate fra di loro da una trasformazione unitaria

$$\psi_{j_{23}JM} = \sum_{j_{12}} \langle j_{12} \,|\, j_{23} \rangle \, \psi_{j_{12}JM}. \tag{108,5}$$

Da considerazioni fisiche è evidente che i coefficienti di questa trasformazione non dipendono dal numero M: essi non possono dipendere dall'orientazione di tutto il sistema nello spazio. In tal modo, essi dipendono solo dai valori dei sei momenti $j_1j_2j_3j_{12}j_{23}J$, ma non dalle loro proiezioni, cioè sono grandezze scalari (nel senso testé indicato). Il calcolo effettivo di questi coefficienti si esegue facilmente nel modo seguente.

Applicando due volte di seguito la formula (106,9), troviamo

$$\psi_{j_{23}JM} = \sum_{(m)} \langle m_1 m_{23} \,|\, JM \rangle \, \psi_{j_1 m_1} \psi_{j_{23} m_{23}} =$$

$$= \sum_{(m)} \langle m_1 m_{23} \,|\, JM \rangle \, \langle m_2 m_3 \,|\, j_{23} m_{23} \rangle \, \psi_{j_1 m_1} \psi_{j_2 m_2} \psi_{j_3 m_3},$$

$$\psi_{j_{12}JM} = \sum_{(m)} \langle m_3 m_{12} \,|\, JM \rangle \, \langle m_1 m_2 \,|\, j_{12} m_{12} \rangle \, \psi_{j_1 m_1} \psi_{j_2 m_2} \psi_{j_3 m_3}$$

(il simbolo (m) sotto il segno di somma significa che la somma è estesa a tutti i numeri m_1, m_2, . . . che figurano nell'espressione). Usando

l'ortonormalità delle funzioni ψ_{jm}, troviamo

$$\langle j_{12} \mid j_{23} \rangle \equiv \int \psi^*_{j_{12}JM} \psi_{j_{23}JM}\, dq =$$
$$= \sum_{(m)} \langle m_3 m_{12} \mid JM \rangle \langle m_1 m_{23} \mid JM \rangle \langle m_1 m_2 \mid j_{12} m_{12} \rangle \langle m_2 m_3 \mid j_{23} m_{23} \rangle .$$

La somma nel secondo membro dell'uguaglianza va presa per un dato valore di M, ma il risultato della somma (per la ragione indicata prima) non dipende in realtà da M. Quindi la somma può essere estesa anche ai valori di M, introducendo allora davanti alla somma il fattore $1/(2J+1)$. Esprimendo poi i coefficienti $\langle m_1 m_2 \mid \mid jm \rangle$ mediante i simboli $3j$ secondo la (106,10), otteniamo infine l'espressione seguente:

$$\langle j_{12} \mid j_{23} \rangle = (-1)^{j_1+j_2+j_3+J} \sqrt{(2j_{12}+1)(2j_{23}+1)} \times$$
$$\times \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & j_{23} \end{Bmatrix} . \qquad (108,6)$$

Il legame dei simboli $6j$ con i coefficienti di trasformazione (108,5) consente di ottenere facilmente un certo numero di formule utili per sommare i prodotti dei simboli $6j$.

Prima di tutto, a causa dell'unitarietà della trasformazione (108,5) (e della realtà dei suoi coefficienti), vale la relazione

$$\sum_j (2j+1)(2j''+1) \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j' \\ j_3 & j_4 & j \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_3 & j_2 & j \\ j_1 & j_4 & j'' \end{Bmatrix} = \delta_{j'j''} . \qquad (108,7)$$

Consideriamo poi tre schemi di accoppiamento dei tre momenti angolari, rispettivamente, con le tre somme intermedie j_{12}, j_{23}, j_{31}. I coefficienti delle trasformazioni corrispondenti (108,6) sono legati tra di loro, secondo la regola della moltiplicazione delle matrici, dalla relazione

$$\sum_{j_{23}} \langle j_{12} \mid j_{23} \rangle \langle j_{23} \mid j_{31} \rangle = \langle j_{12} \mid j_{31} \rangle .$$

Sostituendovi la (108,6) e cambiando la denominazione degli indici, otteniamo

$$\sum_j (-1)^{j+j_3+j_6} (2j+1) \begin{Bmatrix} j_2 & j_4 & j_6 \\ j_1 & j_5 & j \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_4 & j_1 & j \\ j_2 & j_5 & j_3 \end{Bmatrix} =$$
$$= \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix} . \qquad (108,8)$$

Infine, considerando i diversi schemi di accoppiamento dei quattro momenti angolari, si può ottenere[1]) la formula seguente di composizione per i prodotti di tre simboli $6j$:

$$\sum_j (-1)^{j+\sum_1^9 j_i} (2j+1) \begin{Bmatrix} j_4 & j_2 & j_6 \\ j_9 & j_8 & j \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ j_7 & j & j_9 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_4 & j_3 & j_5 \\ j_7 & j_8 & j \end{Bmatrix} =$$

$$= \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_6 & j_1 & j_5 \\ j_7 & j_8 & j_9 \end{Bmatrix} \qquad (108,9)$$

(*L. C. Biedenharn, J. P. Elliott*, 1953).

Diamo, a titolo di riferimento, qualche espressione esplicita per i simboli $6j$.

Il simbolo $6j$ può essere rappresentato nel caso generale sotto forma di somma:

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix} = \Delta(j_1 j_2 j_3)\, \Delta(j_1 j_5 j_6)\, \Delta(j_4 j_2 j_6)\, \Delta(j_4 j_5 j_3) \times$$

$$\times \sum_z \frac{(-1)^z (z+1)!}{(z-j_1-j_2-j_3)!\,(z-j_1-j_5-j_6)!\,(z-j_4-j_2-j_6)!\,(z-j_4-j_5-j_3)! \times} \\ \times (j_1+j_2+j_4+j_5-z)!\,(j_2+j_3+j_5+j_6-z)!\,(j_3+j_1+j_6+j_4-z)! \qquad (108,10)$$

dove

$$\Delta(abc) = \left[\frac{(a+b-c)!\,(a-b+c)!\,(-a+b+c)!}{(a+b+c+1)!}\right]^{1/2},$$

e la somma è estesa a tutti i valori interi positivi di z per cui nessuno dei fattoriali nel denominatore ha un argomento negativo.

Nella tabella 10 sono date le formule dei simboli $6j$ per i casi in cui uno dei parametri è uguale a 0, 1/2 o 1.

Per concludere, facciamo qualche osservazione sugli scalari di ordine piú elevato formati da simboli $3j$.

In ordine di complessità, il simbolo $6j$ è seguito dallo scalare che si ottiene per contrazione dei prodotti di sei simboli $3j$. Questi simboli $3j$ contengono 18 numeri j coincidenti due a due, cosicché lo scalare che si ottiene dipende da 9 parametri j. Lo si chiama di solito

---

[1]) Vedi il libro di *Edmonds* citato sopra.

Tabella 10

Formule per i simboli 6*j*

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 0 & c & b \end{Bmatrix} = \frac{(-1)^s}{\sqrt{(2b+1)(2c+1)}}, \quad s = a+b+c$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ \frac{1}{2} & c-\frac{1}{2} & b+\frac{1}{2} \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\frac{(s-2b)(s-2c+1)}{(2b+1)(2b+2)\,2c\,(2c+1)} \right]^{1/2}$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ \frac{1}{2} & c-\frac{1}{2} & b-\frac{1}{2} \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\frac{(s+1)(s-2a)}{2b\,(2b+1)\,2c\,(2c+1)} \right]^{1/2}$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c-1 & b-1 \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\frac{s\,(s+1)(s-2a-1)(s-2a)}{(2b-1)\,2b\,(2b+1)(2c-1)\,2c\,(2c+1)} \right]^{1/2}$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c-1 & b \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\frac{2\,(s+1)(s-2a)(s-2b)(s-2c+1)}{2b\,(2b+1)(2b+2)(2c-1)\,2c\,(2c+1)} \right]^{1/2}$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c-1 & b+1 \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\frac{(s-2b-1)(s-2b)(s-2c+1)(s-2c+2)}{(2b+1)(2b+2)(2b+3)(2c-1)\,2c\,(2c+1)} \right]^{1/2}$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c & b \end{Bmatrix} = (-1)^{s+1} \frac{2\,[b\,(b+1)+c\,(c+1)-a\,(a+1)]}{[2b\,(2b+1)(2b+2)\,2c\,(2c+1)(2c+2)]^{1/2}}$$

simbolo 9*j* e viene definito come segue (*E. Wigner*, 1951)[1]):

$$\begin{Bmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{Bmatrix} = \sum_{\text{tutti i } m} \begin{pmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ m_{11} & m_{12} & m_{13} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \end{pmatrix} \times$$
$$\times \begin{pmatrix} j_{31} & j_{32} & j_{33} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{11} & j_{21} & j_{31} \\ m_{11} & m_{21} & m_{31} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{12} & j_{22} & j_{32} \\ m_{12} & m_{22} & m_{32} \end{pmatrix} \times$$
$$\times \begin{pmatrix} j_{13} & j_{23} & j_{33} \\ m_{13} & m_{23} & m_{33} \end{pmatrix}. \qquad (108,11)$$

Questa grandezza può anche essere rappresentata sotto forma di somma dei prodotti di tre simboli 6*j*:

$$\begin{Bmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{Bmatrix} = \sum_{j} (-1)^{2j} (2j+1) \begin{Bmatrix} j_{11} & j_{21} & j_{31} \\ j_{32} & j_{33} & j \end{Bmatrix} \times$$
$$\times \begin{Bmatrix} j_{12} & j_{22} & j_{32} \\ j_{21} & j & j_{23} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_{13} & j_{23} & j_{33} \\ j & j_{11} & j_{12} \end{Bmatrix}. \qquad (108,12)$$

[1]) Secondo la regola generale della contrazione (108,1), occorrerebbe scrivere gli argomenti m nei tre ultimi simboli 3*j* con il segno meno ed introdurre sotto il segno di somma il fattore $(-1)^{\Sigma(j-m)}$. Usando, però, la proprietà (106,6) dei simboli 3*j* e tenendo conto che nel caso in esame, come è facile capire, la somma $\sum m$ di tutti i nove numeri m è zero, arriviamo alla definizione (108,11).

Dell'equivalenza fra (108,11) e (108,12) è facile convincersi sostituendo nella (108,12) la definizione (108,2) e sfruttando le proprietà di ortogonalità dei simboli $3j$.

Il simbolo $9j$ gode di uno alto grado di simmetria che segue direttamente dalla definizione (108,11) e dalle proprietà di simmetria dei simboli $3j$. È facile vedere che nella permutazione di due sue righe o colonne qualsiasi il simbolo $9j$ viene moltiplicato per $(-1)^{\Sigma j}$. Inoltre, il simbolo $9j$ non cambia nella trasposizione, cioè nello scambio di righe e colonne.

Gli scalari d'ordine piú elevato dipendono da un numero ancora maggiore di parametri j. È evidente che questo numero deve essere sempre multiplo del numero tre (simboli $3nj$). Non ci soffermeremo qui sulle proprietà di queste grandezze. Ricordiamo soltanto che per ogni $n > 3$ si ha piú di un tipo di simboli $3nj$ diversi non riducibili l'uno all'altro. Cosí, ci sono due diversi tipi di simboli $12j$[1]).

§ 109. *Elementi di matrice e composizione dei momenti angolari*

Consideriamo di nuovo un sistema costituito da due parti (che chiameremo sottosistemi 1 e 2), e sia $f_{kq}^{(1)}$ un tensore sferico che caratterizza la prima di esse. I suoi elementi di matrice rispetto alle funzioni d'onda dello stesso sottosistema sono determinati, conformemente alla (107,6), dalla formula

$$\langle n_1' j_1' m_1' \,|\, f_{kq}^{(1)} \,|\, n_1 j_1 m_1 \rangle = \\ = i^k (-1)^{j_1 \max - m_1'} \begin{pmatrix} j_1' & k & j_1 \\ -m_1' & q & m_1 \end{pmatrix} \langle n_1' j_1' \,\|\, f_k^{(1)} \,\|\, n_1 j_1 \rangle. \qquad (109,1)$$

Sorge il problema di come calcolare gli elementi di matrice delle stesse grandezze rispetto alle funzioni d'onda dell'intero sistema; mostriamo come essi possono essere espressi mediante gli stessi elementi di matrice ridotti che figurano nell'espressione (109,1).

Gli stati dell'intero sistema sono determinati dai numeri quantici $j_1 j_2 J M n_1 n_2$ (J, M sono il modulo del momento angolare dell'intero sistema e la sua proiezione). Poiché $f_{kq}^{(1)}$ si riferisce al sottosistema 1, il suo operatore commuta con l'operatore del momento angolare del sottosistema 2. La sua matrice è perciò diagonale in j_2; essa è diagonale anche rispetto agli altri numeri quantici n_2 di questo sottosistema. Questi indici (j_2, n_2) li ometteremo per brevità e scriveremo gli elementi di matrice cercati come segue

$$\langle n_1' j_1' J' M' \,|\, f_{kq}^{(1)} \,|\, n_1 j_1 J M \rangle.$$

---

[1]) Un'esposizione piú dettagliata della teoria dei simboli $9j$ e delle proprietà dei simboli $3nj$ è fatta nel libro di *Edmonds* già citato alla pag. 263, nonché nel libro di A. P. Jutsis, I. B. Levinson, V. V. Vanagas, *Matematičeskij apparat teorii momenta količestva dvizhenia* (L'apparato matematico della teoria del momento della quantità di moto), Vilnus, 1960.

Secondo la (107,6), la loro dipendenza dal numero M è data dalla formula

$$\langle n_1' j_1' J' M' \,|\, f_{kq}^{(1)} \,|\, n_1 j_1 J M\rangle =$$
$$= i^k (-1)^{J_{\max}-M'} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \langle n_1' j_1' J' \,\|\, f_k^{(1)} \,\|\, n_1 j_1 J\rangle. \qquad (109,2)$$

Per stabilire il legame fra gli elementi di matrice ridotti nei secondi membri delle (109,1) e (109,2) scriviamo per definizione di elementi di matrice:

$$(n_1' j_1' J' M' \,|\, f_{kq}^{(1)} \,|\, n_1 j_1 J M) = \int \psi^*_{J'M'} \hat{f}_{kq}^{(1)} \psi_{JM}\, dq =$$
$$= \sum_{m_1 m_1'} (-1)^{j_1'-j_1+M'-M} \sqrt{(2J'+1)(2J+1)} \begin{pmatrix} j_1' & j_2 & J' \\ m_1' & m_2 & -M' \end{pmatrix} \times$$
$$\times \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \langle n_1' j_1' m_1' \,|\, f_{kq}^{(1)} \,|\, n_1 j_1 m_1\rangle.$$

Sostituendovi le (109,1), (109,2) e confrontando la relazione ottenuta con la formula (108,4), vediamo che il rapporto degli elementi di matrice ridotti (nelle (109,1) e (109,2)) deve essere proporzionale a un determinato simbolo $6j$. Un confronto particolareggiato di entrambe le relazioni indicate conduce alla formula definitiva seguente:

$$\langle n_1' j_1' J' \,\|\, f_k^{(1)} \,\|\, n_1 j_1 J\rangle = (-1)^{j_{1\max}+j_2+J_{\min}+k} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \times$$
$$\times \begin{Bmatrix} j_1' & J' & j_2 \\ J & j_1 & k \end{Bmatrix} \langle n_1' j_1' \,\|\, f_k^{(1)} \,\|\, n_1 j_1\rangle \qquad (109,3)$$

(qui $j_{1\max}$ è il massimo fra j_1 e j_1'; $J_{\min}$ il minimo fra J e J'). La formula analoga per gli elementi di matrice ridotti del tensore sferico relativo al secondo sottosistema è:

$$\langle n_2' j_2' J' \,\|\, f_k^{(2)} \,\|\, n_2 j_2 J\rangle = (-1)^{j_{1+j_2\min}+J_{\max}+k} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \times$$
$$\times \begin{Bmatrix} j_2' & J' & j_1 \\ J & j_2 & k \end{Bmatrix} \langle n_2' j_2' \,\|\, f_k^{(2)} \,\|\, n_2 j_2\rangle. \qquad (109,4)$$

L'assenza di una completa simmetria fra le espressioni (109,3) e (109,4) (nell'esponente di -1) è dovuta alla dipendenza della fase delle funzioni d'onda dall'ordine di composizione dei momenti. Bisogna tener conto di questa differenza se si devono calcolare gli elementi di matrice contemporaneamente per entrambi i sottosistemi.

Stabiliamo inoltre una formula utile per gli elementi di matrice rispetto alle funzioni d'onda dell'intero sistema, del prodotto scalare

(vedi definizione (107,4)) di due tensori sferici dello stesso rango k e relativi ai diversi sottosistemi (e che perciò commutano fra di loro). Secondo la (107,10) questi elementi di matrice si esprimono in funzione degli elementi di matrice ridotti di ciasuno dei tensori (rispetto alle funzioni d'onda dell'intero sistema) nel modo seguente:

$$\langle n_1' n_2' j_1' j_2' JM \mid (f_k^{(1)} f_k^{(2)})_{00} \mid n_1 n_2 j_1 j_2 JM \rangle =$$
$$= \frac{1}{2J+1} \sum_{J''} \langle n_1' j_1' J \parallel f_k^{(1)} \parallel n_1 j_1 J'' \rangle \langle n_2' j_2' J'' \parallel f_k^{(2)} \parallel n_2 j_2 J \rangle$$

(abbiamo usato qui il fatto che la matrice di una grandezza relativa a uno dei sottosistemi è diagonale nei numeri quantici dell'altro sottosistema). Sostituendovi le (109,3) e (109,4) e usando la formula della somma (108,8), otteniamo la formula cercata che esprime gli elementi di matrice del prodotto scalare in funzione degli elementi di matrice ridotti di ciascuno dei tensori rispetto alle funzioni d'onda dei sottosistemi corrispondenti:

$$\langle n_1' n_2' j_1' j_2' JM \mid (f_k^{(1)} f_k^{(2)})_{00} \mid n_1 n_2 j_1 j_2 JM \rangle = (-1)^{j_1 \min + j_2 \max + J} \times$$
$$\times \begin{Bmatrix} J & j_2' & j_1' \\ k & j_1 & j_2 \end{Bmatrix} \langle n_1' j_1' \parallel f_k^{(1)} \parallel n_1 j_1 \rangle \langle n_2' j_2' \parallel f_k^{(2)} \parallel n_2 j_2 \rangle. \qquad (109,5)$$

§ 110. *Elementi di matrice per sistemi a simmetria assiale*

Per il calcolo degli elementi di matrice di grandezze che caratterizzano sistemi del tipo trottola simmetrica, serve come base l'espressione dell'integrale del prodotto di tre funzioni D.

Per ottenere questa formula, torniamo allo sviluppo (106,11)

$$\psi_{j_1 m_1} \psi_{j_2 m_2} = \sum_j \langle jm \mid m_1 m_2 \rangle \psi_{jm}, \qquad m = m_1 + m_2,$$

e trasformiamo i due membri dell'uguaglianza con una rotazione finita del sistema di coordinate. Ciascuna delle funzioni ψ si trasforma secondo la (58,7), cosicché otteniamo

$$\sum_{m_1' m_2'} D^{(j_1)}_{m_1' m_1} D^{(j_2)}_{m_2' m_2} \psi_{j_1 m_1'} \psi_{j_2 m_2'} = \sum_j \sum_{m'} \langle jm \mid m_1 m_2 \rangle D^{(j)}_{m' m} \psi_{jm'}.$$

Esprimendo ora le funzioni $\psi_{jm'}$ nel secondo membro dell'uguaglianza sotto forma dello sviluppo (106,9) e confrontando i coefficienti dei prodotti uguali $\psi_{j_1 m_1} \psi_{j_2 m_2}$, otteniamo le relazioni

$$D^{(j_1)}_{m_1' m_1}(\omega) D^{(j_2)}_{m_2' m_2}(\omega) = \sum_j \langle m_1' m_2' \mid jm' \rangle D^{(j)}_{m' m}(\omega) \langle m_1 m_2 \mid jm \rangle \qquad (110,1)$$

(dove $m = m_1 + m_2$, $m' = m_1' + m_2'$, e ω è l'insieme dei tre angoli di Eulero α, β, γ). Questa formula espressa in funzione dei simboli

$3j$ assume la forma

$$D^{(j_1)}_{m_1'm_1}(\omega)\, D^{(j_2)}_{m_2'm_2}(\omega) = \sum_j (2j+1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1' & m_2' & -m' \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} D^{(j)*}_{-m',\,-m}(\omega) \qquad (110,2)$$

(abbiamo usato qui anche la proprietà (58,19) delle funzioni D).

Moltiplicando l'uguaglianza (110,2) a destra e a sinistra per $D^{(j)}_{-m',-m}(\omega)$, integrando rispetto a $d\omega$ e usando la relazione di ortogonalità (58,20), otteniamo

$$\int D^{(j_1)}_{m_1'm_1}(\omega)\, D^{(j_2)}_{m_2'm_2}(\omega)\, D^{(j_3)}_{m_3'm_3}(\omega)\, \frac{d\omega}{8\pi^2} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1' & m_2' & m_3' \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \qquad (110,3)$$

(per una maggiore simmetria abbiamo esplicitamente cambiato qui la notazione degli indici). Questa è la formula cercata[1]).

Sia $f_{kq'}$ un tensore sferico di rango k che caratterizza la trottola nel sistema di coordinate $x'y'z' \equiv \xi\eta\zeta$ solidale con la trottola (l'asse ζ è diretto secondo l'asse della trottola); questo può essere, per esempio, il tensore del momento di multipolo elettrico o magnetico. Siano f_{kq} le componenti dello stesso tensore rispetto al sistema di coordinate fisso xyz. Il legame fra gli uni e gli altri è dato dalla matrice delle rotazioni finite secondo la formula

$$f_{kq} = \sum_{q'} D^{(k)}_{q'q}(\omega)\, f_{kq'}. \qquad (110,4)$$

Le funzioni d'onda che descrivono la rotazione del sistema in blocco differiscono dalle funzioni D solo per la normalizzazione:

$$\psi_{jm\mu} = i^j \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}}\, D^{(j)}_{\mu m}(\omega), \qquad (110,5)$$

dove j è il momento angolare totale del sistema; m la sua proiezione sull'asse fisso z; μ la proiezione sull'asse del sistema; il fattore di fase è scelto in modo tale che per valori interi di j e per $\mu = 0$ la funzione (110,5) diventi autofunzione del momento angolare libero (cfr. (103,8)). Calcolando rispetto a queste funzioni l'elemento di matrice della grandezza (110,4) mediante la formula (110,3) (con la

---

[1]) Per i valori interi $j_1 = l_1$, $j_2 = l_2$, $j_3 = l_3$ e $m_1' = m_2' = m_3' = 0$ le funzioni $D^{(l)}_{0m}$ si riducono, secondo la (58,25) a funzioni sferiche, e la formula (110,3) dà l'espressione dell'integrale del prodotto di tre funzioni sferiche (107,14).

funzione D complessa coniugata espressa secondo la (58,19)), otteniamo

$$\langle j'\mu'm' \mid f_{kq} \mid j\mu m\rangle = i^{j-j'}(-1)^{\mu'-m'}\sqrt{(2j+1)(2j'+1)}\times$$
$$\times\begin{pmatrix} j' & k & j \\ -\mu' & q' & \mu \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix}\langle\mu' \mid f_{kq'} \mid \mu^*\rangle \qquad (110,6)$$

(con $q' = \mu' - \mu$, $q = m' - m$).

Questa formula risolve il problema posto. Essa determina la dipendenza degli elementi di matrice dai momenti angolari j, j' e dalle loro proiezioni m, m'. Invece la dipendenza dai numeri quantici μ, μ', resta ovviamente indeterminata: i valori di questi numeri dipendono dagli stati « interni » del sistema rispetto ai quali si calcola l'elemento di matrice « interno » $\langle\mu' \mid f_{kq'} \mid \mu\rangle$.

La dipendenza degli elementi di matrice (110,6) dai numeri m, m' è, naturalmente, la stessa che per l'intero sistema con dato momento angolare totale assegnato. Separando questa dipendenza con l'introduzione degli elementi di matrice ridotti secondo la (107,6), otteniamo per questi ultimi l'espressione

$$\langle j'\mu' \parallel f_k \parallel j\mu\rangle = i^{j-j'-k}(-1)^{j_{\max}-\mu'}\sqrt{(2j+1)(2j'+1)}\times$$
$$\times\begin{pmatrix} j' & k & j \\ -\mu' & q' & \mu \end{pmatrix}\langle\mu' \mid f_{kq'} \mid \mu\rangle. \qquad (110,7)$$

Il quadrato del modulo dell'elemento di matrice (110,6) sommato su tutti i valori del numero finito m' (e su $q = m' - m$) per un dato m non dipende dal valore di m ed è uguale, secondo la regola generale (107,11), a:

$$\sum_{qm'} \mid\langle j'\mu'm' \mid f_{kq} \mid j\mu m\rangle\mid^2 = \frac{1}{2j+1}\mid\langle j'\mu' \parallel f_k \parallel j\mu\rangle\mid^2 =$$
$$= (2j'+1)\begin{pmatrix} j' & k & j \\ -\mu' & q' & \mu \end{pmatrix}^2 \mid\langle\mu' \mid f_{kq'} \mid \mu\rangle\mid^2. \qquad (110,8)$$

Le relazioni di hermiticità (107,9) per gli elementi di matrice ridotti in coordinate xyz (110,7) sono, come c'era da aspettarsi, in accordo con le relazioni (107,8)

$$\langle\mu' \mid f_{kq'} \mid \mu\rangle = (-1)^{k-q}\langle\mu \mid f_{k,\,-q'} \mid \mu'\rangle^*$$

per gli elementi di matrice in coordinate $\xi\eta\zeta$.

La rotazione dei sistemi a simmetria assiale, come una molecola biatomica (o nucleo assiale), è descritta completamente da due soli angoli ($\alpha \equiv \varphi$, $\beta \equiv \theta$) che determinano la direzione dell'asse del sistema. La funzione d'onda rotazionale differisce in questo caso dalla (110,5) per l'assenza del fattore $e^{i\mu\gamma}/\sqrt{2\pi}$ (cfr. con la nota

alla pag. 377). Questo mutamento non incide però sugli elementi di matrice: poiché la dipendenza delle funzioni $D^{(j)}_{m'm}(\alpha, \beta, \gamma)$ da γ si riduce al fattore $e^{im'\gamma}$, la formula (110,3) si può riscrivere come segue:

$$\delta_{m'0} \int D^{(j_1)}_{m_1'm_1}(\alpha, \beta, 0)\, D^{(j_2)}_{m_2'm_2}(\alpha, \beta, 0)\, D^{(j_3)}_{m_3'm_3}(\alpha, \beta, 0)\, \frac{\operatorname{sen}\alpha\, d\alpha\, d\beta}{4\pi} =$$

$$= \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1' & m_2' & m_3' \end{pmatrix}$$

(dove $m' = m_1' + m_2' + m_3'$) e il risultato del calcolo dell'integrale resta lo stesso. Allora la regola di selezione rispetto alla proiezione del momento angolare sull'asse del sistema viene osservata nella forma precedente ($\mu' - \mu = q'$) poiché essa compare (come conseguenza della simmetria della molecola rispetto all'asse ζ) come risultato dell'ortogonalità delle funzioni d'onda elettroniche. Nelle formule (110,6) e (110,7) per $\langle \mu' \mid f_{kq'} \mid \mu \rangle$ occorre intendere ora gli elementi di matrice rispetto agli stati elettronici fermi restando i nuclei.

Capitolo XV

MOTO IN UN CAMPO MAGNETICO

§ 111. *Equazione di Schrödinger in un campo magnetico*

Una particella dotata di spin possiede un determinato momento magnetico « intrinseco » μ. L'operatore quantistico che gli corrisponde è proporzionale all'operatore di spin $\hat{s}$, cioè può essere scritto nella forma

$$\hat{\mu} = \frac{\mu}{s}\hat{s}, \tag{111,1}$$

dove s è la grandezza dello spin della particella, e μ una costante che caratterizza la particella. Gli autovalori della proiezione del momento magnetico sono $\mu_z = \mu\sigma/s$. Da qui si vede che il coefficiente μ (che è ciò che si chiama di solito semplicemente momento magnetico) rappresenta il valore massimo possibile di μ_z, valore che si ottiene per la proiezione dello spin $\sigma = s$.

La costante $\mu/\hbar s$ dà il rapporto del momento magnetico intrinseco al momento meccanico intrinseco (quando ambedue sono diretti secondo l'asse z). Come è noto, per il momento ordinario (orbitale) questo rapporto è uguale a $e/2mc$ (vedi vol. II, *Teoria dei campi*, § 44). Quanto al coefficiente di proporzionalità fra il momento magnetico intrinseco e lo spin della particella, esso risulta diverso. Per l'elettrone esso è uguale a $-|e|/mc$, cioè al doppio del valore comune (questo valore si ottiene teoricamente dalla equazione d'onda relativistica di Dirac; (vedi vol. IV, § 33). Il momento magnetico intrinseco dell'elettrone (spin 1/2) è quindi uguale a $-\mu_B$, dove

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2mc} = 0{,}927 \cdot 10^{-20}\,\frac{erg}{gauss}. \tag{111,2}$$

Questa grandezza è chiamata *magnetone di Bohr*.

Secondo una regola universalmente accettata il momento magnetico di particelle pesanti si misura in *magnetoni nucleari* definiti come $e\hbar/2m_pc$, dove m_p è la massa del protone. Sperimentalmente è stato ottenuto per il momento magnetico intrinseco del protone il valore di 2,79 magnetoni nucleari, essendo il momento magnetico parallelo allo spin. Il momento magnetico del neutrone è antiparallelo allo spin ed è uguale a 1,91 magnetone nucleare.

Richiamiamo l'attenzione sul fatto che le grandezze $\boldsymbol{\mu}$ e $\mathbf{s}$ che si trovano in entrambi i membri dell'uguaglianza (111,1) sono, come c'era da aspettarsi, uguali per quanto concerne il loro carattere vettoriale: ambedue sono vettori assiali. Un'uguaglianza analoga per il momento di dipolo elettrico $\mathbf{d}$ ($\mathbf{d}$ = costante·$\mathbf{s}$) sarebbe in contraddizione invece con la simmetria rispetto all'inversione delle coordinate: nell'inversione cambierebbe il segno relativo dei membri dell'uguaglianza[1])).

Nella meccanica quantistica non relativistica il campo magnetico può essere considerato esclusivamente come campo esterno. L'interazione magnetica fra le particelle è un effetto relativistico e richiede una coerente teoria relativistica.

Nella teoria classica la funzione di Hamilton di una particella carica in un campo elettromagnetico ha la forma

$$H = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + e\varphi,$$

dove φ è il potenziale scalare e $\mathbf{A}$ il potenziale vettore del campo, $\mathbf{p}$ la quantità di moto generalizzata della particella (vedi vol. II, *Teoria dei campi*, § 16). Se la particella non ha spin, il passaggio alla meccanica quantistica avviene nel modo solito: la quantità di moto generalizzata va sostituita con l'operatore $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$, e si ottiene l'hamiltoniano[2])

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + e\varphi. \qquad (111,3)$$

Se invece la particella è dotata di spin, tale operazione è insufficiente. Ciò è dovuto al fatto che il momento magnetico intrinseco interagisce direttamente con il campo magnetico. Nella funzione classica di Hamilton questa interazione manca, poiché lo spin stesso, come effetto puramente quantistico, scompare nel passaggio al limite classico. L'espressione esatta dell'hamiltoniano si ottiene introducendo nella (111,3) il termine supplementare $-\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathbf{H}$ corrispondente all'energia del momento magnetico $\boldsymbol{\mu}$ nel campo $\mathbf{H}$. In tal modo,

---

[1]) Osserviamo che questa uguaglianza (e, di conseguenza, l'esistenza di un momento elettrico per una particella elementare) sarebbe in contraddizione anche con la simmetria rispetto all'inversione del tempo: il cambiamento del segno del tempo non fa cambiare $\mathbf{d}$, ma fa cambiare il segno dello spin (come è evidente, per esempio, dalla definizione di queste grandezze per il moto orbitale: nella definizione di $\mathbf{d}$ entrano solo le coordinate, mentre nella definizione del momento angolare entra anche la velocità della particella).

[2]) Indichiamo qui la quantità di moto generalizzata con la stessa lettera $\mathbf{p}$, come la quantità di moto ordinaria (in luogo di $\mathbf{P}$ nel vol. II, *Teoria dei campi*, § 16) per mettere in rilievo che le corrisponde lo stesso operatore.

l'hamiltoniano della particella con spin ha la forma[1])

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 - \hat{\boldsymbol{\mu}}\mathbf{H} + e\varphi. \qquad (111,4)$$

Sviluppando il quadrato $(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A})^2$ occorre tener presente che l'operatore $\hat{\mathbf{p}}$ non commuta, in generale, con il vettore $\mathbf{A}$ che è funzione delle coordinate. Si deve quindi scrivere

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{e}{2mc}(\hat{\mathbf{p}}\mathbf{A} + \mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}) + \frac{e^2}{2mc^2}\mathbf{A}^2 - \frac{\mu}{s}\hat{\mathbf{s}}\mathbf{H} + U. \qquad (111,5)$$

Secondo la regola di commutazione (16,4) dell'operatore della quantità di moto con qualsiasi funzione delle coordinate, abbiamo

$$\hat{\mathbf{p}}\mathbf{A} - \mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \operatorname{div}\mathbf{A}. \qquad (111,6)$$

Cosí, $\hat{\mathbf{p}}$ e $\mathbf{A}$ commutano se div $\mathbf{A}$ è zero. Questo vale, in particolare, per un campo omogeneo se definiamo il suo potenziale vettore nel modo seguente

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}[\mathbf{H}\mathbf{r}]. \qquad (111,7)$$

L'equazione $i\hbar\partial\Psi/\partial t = \hat{H}\Psi$ con l'hamiltoniano (111,4) rappresenta l'equazione di Schrödinger generalizzata al caso in cui sia presente un campo magnetico. Le funzioni d'onda sulle quali agisce l'hamiltoniano in questa equazione sono spinori simmetrici di rango $2s$.

Le funzioni d'onda di una particella in un campo elettromagnetico sono caratterizzate da una peculiare non univocità dovuta alla non univocità dei potenziali del campo. Come è noto (vedi vol. II, *Teoria dei campi*, § 18), questi sono definiti a meno del gradiente di una funzione arbitraria delle coordinate e del tempo

$$\mathbf{A} \to \mathbf{A} + \nabla f, \quad \varphi \to \varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial f}{\partial t}. \qquad (111,8)$$

Questa trasformazione non incide sui valori dei potenziali del campo. È chiaro perciò che essa non deve sostanzialmente cambiare neanche le soluzioni dell'equazione d'onda; in particolare, deve restare inalterato il quadrato $|\Psi|^2$. Possiamo infatti convincerci facilmente che si riottiene l'equazione iniziale se, contemporaneamente con la sostituzione (111,8) nell'hamiltoniano, si esegue anche la sosti-

[2]) La notazione del campo magnetico e dell'hamiltoniano con la stessa lettera non può causare malintesi: l'hamiltoniano è sovrapposto con un accento circonflesso.

tuzione della funzione d'onda secondo la regola

$$\Psi \to \Psi \exp\left(\frac{ie}{\hbar c} f\right). \tag{111,9}$$

Questa non univocità della funzione d'onda non incide su nessuna grandezza che abbia un significato fisico (nella definizione della quale non entrano esplicitamente i potenziali).

Nella meccanica classica la quantità di moto generalizzata di una particella è legata alla sua velocità dalla relazione $m\mathbf{v} = \mathbf{p} - e\mathbf{A}/c$. Per trovare l'operatore $\hat{\mathbf{v}}$ nella meccanica quantistica, si deve calcolare il commutatore del vettore $\mathbf{r}$ con l'hamiltoniano. Un calcolo semplice porta al risultato

$$m\hat{\mathbf{v}} = \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}, \tag{111,10}$$

che è esattamente analogo all'espressione classica. Per gli operatori delle componenti della velocità valgono le regole di commutazione

$$\begin{gathered}\{\hat{v}_x, \hat{v}_y\} = i\frac{e\hbar}{m^2c}H_z, \quad \{\hat{v}_y, \hat{v}_z\} = i\frac{e\hbar}{m^2c}H_x, \\ \{\hat{v}_z, \hat{v}_x\} = i\frac{e\hbar}{m^2c}H_y,\end{gathered} \tag{111,11}$$

che è facile verificare con un calcolo diretto. Vediamo che in un campo magnetico gli operatori delle tre componenti della velocità di una particella (carica) risultano non commutare fra di loro. Questo significa che la particella non può avere contemporaneamente valori determinati della velocità in tutt'e tre le direzioni.

In un moto in un campo magnetico si ha simmetria rispetto all'inversione del tempo alla sola condizione che cambia il segno del campo $\mathbf{H}$ (e del potenziale vettore $\mathbf{A}$). Questo vuol dire (vedi §§ 18 e 60) che l'equazione di Schrödinger $\hat{H}\psi = E\psi$ deve conservare la sua forma nel passaggio alle grandezze complesse coniugate e nel cambiamento del segno di $\mathbf{H}$. Questo è immediatamente evidente per tutti i termini nell'hamiltoniano (111,4), tranne che per il termine $-\hat{\mathbf{s}}\mathbf{H}\psi$ Il termine $-\hat{\mathbf{s}}\mathbf{H}\psi$ nell'equazione di Schrödinger, nella trasformazione citata diventa $\hat{\mathbf{s}}^*\mathbf{H}\psi^*$ e, a prima vista, viola l'invarianza richiesta, poiché l'operatore $\hat{\mathbf{s}}^*$ non coincide con $-\hat{\mathbf{s}}$. Si deve però tener presente che la funzione d'onda è in realtà lo spinore $\psi^{\mu\lambda\ldots}$ e nell'inversione del tempo uno spinore controvariante deve essere sostituito con uno spinore covariante (vedi § 60), cosicché nell'equazione di Schrödinger il termine con $-\hat{\mathbf{s}}\mathbf{H}\psi^{\lambda\mu\ldots}$ va sostituito con $\hat{\mathbf{s}}^*\mathbf{H}\psi_{\lambda\mu\ldots}$. È facile però vedere (mediante le definizioni (57,4), (57,5)) che il risultato dell'azione dell'operatore $\hat{\mathbf{s}}^*$ sulle componenti dello spinore covariante è opposto per segno all'azione dell'opera-

tore $\hat{s}$ sulle componenti dello spinore controvariante. Come risultato, l'inversione del tempo conduce ad una equazione di Schrödinger per le componenti $\psi_{\lambda\mu\ldots}$ che ha la stessa forma dell'equazione di partenza per le componenti $\psi^{\lambda\mu\ldots}$.

§ 112. *Moto in un campo magnetico omogeneo*

Determiniamo i livelli energetici di una particella in un campo magnetico omogeneo costante (*L. D. Landau*, 1930).

È opportuno prendere qui il potenziale vettore del campo omogeneo non nella forma (111,7), bensí nella forma seguente:

$$A_x = -Hy, \quad A_y = A_z = 0 \tag{112,1}$$

(l'asse z è preso nella direzione del campo). Allora l'hamiltoniano assume la forma

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\hat{p}_x + \frac{eH}{c}y\right)^2 + \frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{\hat{p}_z^2}{2m} - \frac{\mu}{s}\hat{s}_z H. \tag{112,2}$$

Prima di tutto osserviamo che l'operatore $\hat{s}_z$ commuta con l'hamiltoniano (poiché quest'ultimo non contiene operatori delle altre componenti dello spin). Questo significa che la proiezione dello spin sull'asse z si conserva e, di conseguenza, $\hat{s}_z$ può essere sostituita con l'autovalore $s_z = \sigma$. A questo punto la dipendenza dallo spin della funzione d'onda diventa inessenziale, e ψ nell'equazione di Schrödinger può essere intesa come funzione ordinaria delle coordinate. Per questa funzione si ha l'equazione

$$\frac{1}{2m}\left[\left(\hat{p}_x + \frac{eH}{c}y\right)^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2\right]\psi - \frac{\mu}{s}\sigma H\psi = E\psi. \tag{112,3}$$

L'hamiltoniano di questa equazione non contiene esplicitamente le coordinate x e z. Quindi con esso commutano anche gli operatori $\hat{p}_x$ e $\hat{p}_z$ (derivazioni rispetto a x e z), cioè le componenti x e z della quantità di moto generalizzata si conservano. Conformemente a ciò cerchiamo ψ nella forma

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_z z)}\chi(y). \tag{112,4}$$

Gli autovalori p_x e p_z prendono tutti i valori da $-\infty$ a ∞. Poiché $A_z = 0$, la componente z della quantità di moto generalizzata coincide con la componente della quantità di moto ordinaria mv_z. Cosí, la velocità della particella nella direzione del campo può avere un valore arbitrario; si può dire che il moto lungo il campo « non viene quantizzato ».

Sostituendo la (112,4) nella (112,3), otteniamo l'equazione seguente per la funzione $\chi(y)$:

$$\chi'' + \frac{2m}{\hbar^2}\left[\left(E + \frac{\mu\sigma}{s}H - \frac{p_z^2}{2m}\right) - \frac{m}{2}\omega_H^2(y-y_0)^2\right]\chi = 0, \quad (112,5)$$

dove abbiamo introdotto le notazioni $y_0 = -cp_x/eH$ e

$$\omega_H = \frac{|e|H}{mc}. \quad (112,6)$$

L'equazione (112,5) coincide in forma con l'equazione di Schrödinger (23,6) per l'oscillatore lineare con frequenza ω_H. Possiamo quindi concludere immediatamente che l'espressione fra parentesi tonde nella (112,5) che funge da energia dell'oscillatore può assumere i valori $(n + 1/2)\hbar\omega_H$, dove $n = 0, 1, 2, \ldots$

Si ottiene cosí l'espressione seguente per i livelli energetici di una particella in un campo magnetico omogeneo:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_H + \frac{p_z^2}{2m} - \frac{\mu\sigma}{s}H. \quad (112,7)$$

Il primo termine di questa espressione dà valori discreti dell'energia corrispondenti al moto nel piano perpendicolare al campo; questi valori sono detti *livelli di Landau*. Per l'elettrone si ha $\mu/s = -|e|\hbar/mc$, e la formula (112,7) diventa

$$E = \left(n + \frac{1}{2} + \sigma\right)\hbar\omega_H + \frac{p_z^2}{2m}. \quad (112,8)$$

Le autofunzioni $\chi_n(y)$ corrispondenti ai livelli energetici (112,7) sono date dalla formula (23,12) con opportuno cambiamento delle notazioni

$$\chi_n(y) = \frac{1}{\pi^{1/4}a_H^{1/2}\sqrt{2^n n!}}\exp\left(-\frac{(y-y_0)^2}{2a_H^2}\right)H_n\left(\frac{y-y_0}{a_H}\right), \quad (112,9)$$

dove $a_H = \sqrt{\hbar/m\omega_H}$.

Nella meccanica classica il moto di una particella nel piano perpendicolare al campo H (piano xy) descrive una circonferenza con centro immobile. La grandezza y_0, che si conserva nel caso quantistico, corrisponde alla coordinata classica y del centro della circonferenza. Accanto a y_0, si conserva anche la grandezza $x_0 = (cp_y/eH) + x$ (è facile vedere che il suo operatore commuta con l'hamiltoniano (112,2)). Questa grandezza corrisponde alla coordinata classica x del centro della circonferenza[1]). Ma gli operatori $\hat{x}_0$ e $\hat{y}_0$ non com-

[1]) Infatti, per il moto classico su una circonferenza di raggio cmv_t/eH (v_t è la proiezione della velocità sul piano xy; vedi vol. II, *Teoria dei campi*, § 21), abbiamo

$$y_0 = -cp_x/eH = -(cm/eH)\,v_x + y.$$

mutano fra di loro, cosicché le coordinate x_0 e y_0 non possono avere contemporaneamente valori determinati.

Poiché la (112,7) non contiene la grandezza p_x, che prende una serie continua di valori, i livelli energetici sono degeneri con moltiplicità continua. Ma la moltiplicità della degenerazione diventa finita se il moto nel piano xy è confinato in un'area grande ma finita $S = L_x L_y$. Il numero di diversi (ora discreti) valori di p_x nell'intervallo Δp_x è uguale a $(L_x/2\pi\hbar)\,\Delta p_x$. Sono ammissibili tutti i valori di p_x per cui il centro dell'orbita cade nell'area S (trascuriamo il raggio dell'orbita rispetto a L_y). Dalle condizioni $0 < y_0 < L_y$ abbiamo $\Delta p_x = eHL_y/c$. Di conseguenza, il numero di stati (per dati n e p_z) è $eHS/2\pi\hbar c$. Se la regione del moto è limitata anche lungo l'asse z (dalla lunghezza L_z), il numero di valori possibili di p_z nell'intervallo Δp_z è $(L_z/2\pi\hbar)\,\Delta p_z$, e il numero di stati in questo intervallo è

$$\frac{eHS}{2\pi\hbar c}\,\frac{L_z}{2\pi\hbar}\,\Delta p_z = \frac{eHV}{4\pi^2\hbar^2 c}\,\Delta p_z. \qquad (112,10)$$

Per l'elettrone esiste ancora una degenerazione supplementare: i livelli energetici (112,8) coincidono per gli stati con numeri quantici n, $\sigma = 1/2$ e $n + 1$, $\sigma = -1/2$.

PROBLEMI

1. Determinare le funzioni d'onda dell'elettrone in un campo magnetico omogeneo in stati in cui esso possiede valori determinati della quantità di moto e del momento angolare lungo la direzione del campo.

Soluzione. In coordinate cilindriche ρ, φ, z con l'asse z orientato lungo la direzione del campo il potenziale vettore ha le componenti $A_\varphi = H\rho/2$, $A_z = A_\rho = 0$ e l'equazione di Schrödinger è[1])

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\left[\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\frac{\partial\psi}{\partial\rho}\right)+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right]-\frac{i\hbar\omega_H}{2}\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}+\frac{M\omega_H^2}{8}\rho^2\psi = E\psi. \qquad (1)$$

Cercando la soluzione nella forma

$$\psi = \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}\,e^{ip_z z/\hbar}R(\rho)$$

per la funzione radiale otteniamo l'equazione

$$\frac{\hbar^2}{2M}\left(R'' + \frac{1}{\rho}R' - \frac{m^2}{\rho^2}R\right) + \left[E - \frac{p_z^2}{2M} - \frac{M\omega_H^2}{8}\rho^2 - \frac{\hbar\omega_H m}{2}\right]R = 0.$$

È evidente da quest'espressione che y_0 è coordinata del centro della circonferenza. L'altra coordinata è

$$x_0 = (cm/eH)v_y + x = cp_y/eH + x.$$

[1]) Scriviamo la carica dell'elettrone come $e = -|e|$, e la sua massa è indicata qui con M, a differenza del momento angolare m. Omettiamo il termine di spin che è inessenziale in questo problema.

Introducendo la nuova variabile indipendente $\xi = (M\omega_H/2\hbar)\,\rho^2$, riscriviamo questa equazione nella forma

$$\xi R'' + R' + \left(-\frac{\xi}{4} + \beta - \frac{m^2}{4\xi}\right) R = 0, \quad \beta = \frac{1}{\hbar\omega_H}\left(E - \frac{p_z^2}{2M}\right) - \frac{m}{2}.$$

Per $\xi \to \infty$, la funzione cercata si comporta come $e^{-\xi/2}$, e per $\xi \to 0$ come $\xi^{|m|/2}$. Cerchiamo di conseguenza la soluzione nella forma

$$R(\xi) = e^{-\xi/2}\xi^{|m|/2} w(\xi)$$

e per $w(\xi)$ otteniamo l'equazione della funzione ipergeometrica degenere

$$w = F\left\{-\left(\beta - \frac{|m|+1}{2}\right),\ |m|+1,\ \xi\right\}.$$

Perché la funzione d'onda sia dappertutto finita, la grandezza $\beta - (|m| + 1)/2$ deve essere un numero intero non negativo n_ρ. Quindi i livelli energetici sono dati dalla formula

$$E = \hbar\omega_H\left(n_\rho + \frac{|m|+m+1}{2}\right) + \frac{p_z^2}{2M},$$

equivalente alla formula (112,7). Le funzioni d'onda radiali corrispondenti a questi livelli sono

$$R_{n_\rho m}(\rho) = \frac{1}{a_H^{1+|m|}}\left[\frac{(|m|+n_\rho)!}{2^{|m|}n_\rho!\,|m|!}\right]^{1/2} \exp\left(-\frac{\rho^2}{2a_H^2}\right) \times$$
$$\times \rho^{|m|} F\left(-n_\rho,\ |m|+1,\ \frac{\rho^2}{2a_H^2}\right), \qquad (2)$$

dove $a_H = \sqrt{\hbar/M\omega_H}$; la funzione è normalizzata con la condizione $\int_0^\infty R^2\rho\, d\rho = 1$. La funzione ipergeometrica è qui il polinomio generalizzato di Laguerre.

2. Determinare il livello energetico piú basso che corrisponde allo stato legato dell'elettrone in una buca di potenziale $U(r)$ di profondità piccola ($|U| \ll \hbar^2/ma^2$, dove a è il raggio d'azione delle forze nella buca) alla quale è stato sovrapposto anche un campo magnetico omogeneo (*J. A. Byčkov*, 1960).

Soluzione. La condizione posta per il campo $U(r)$ assicura (in assenza di campo magnetico) l'applicabilità della teoria delle perturbazioni a questo campo; allora non ci sono stati legati nella buca (§ 45). In presenza di un campo magnetico, $U(r)$ si può considerare come perturbazione solo per il moto nel piano trasversale rispetto ad **H**, il cui spettro energetico (discreto) non varia con la sovrapposizione di U. Quanto al carattere del moto nella direzione di **H**, esso cambia diventando (come si vedrà piú avanti) da infinito finito, cosicché lo spettro da continuo diventa discreto; è chiaro quindi che per questo moto il campo della buca non può essere considerato una perturbazione.

Di conseguenza, separando le variabili nell'equazione di Schrödinger (l'equazione (1) del problema precedente con l'aggiunta del termine $U\psi$ nel primo membro), prendiamo le funzioni radiali $R(\rho)$ nella forma precedente (2); al livello piú basso corrispondono i valori dei numeri quantici $n_\rho = m = 0$. Sostituendo nell'equazione di Schrödinger $\psi = R_{00}(\rho)\,\chi(z)$, moltiplicando poi

l'equazione per $R_{00}(\rho)$ e integrandola rispetto a $\rho\, d\rho$, otteniamo per $\chi(z)$ l'equazione

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\chi'' + \overline{U}(z)\chi = \varepsilon\chi, \tag{3}$$

dove $\varepsilon = E - \hbar\omega_H/2$,

$$\overline{U}(z) = \int_0^\infty U\left(\sqrt{z^2+\rho^2}\right) R_{00}^2(\rho)\,\rho\, d\rho$$

(e m è di nuovo la massa della particella). Questa equazione coincide nella forma con l'equazione di Schrödinger per il moto unidimensionale in una buca di potenziale $\overline{U}(z)$, dove ε è l'energia di questo moto. Quindi si può semplicemente usare il risultato del problema 1, § 45, secondo il quale il livello energetico discreto è

$$\varepsilon = -\frac{m}{2\hbar^2}\left[\int_{-\infty}^{\infty}\overline{U}(z)\,dz\right]^2 = -\frac{m}{2\hbar^2}\left[\int_{-\infty}^{\infty}\int_0^\infty U\left(\sqrt{z^2+\rho^2}\right) R_{00}^2(\rho)\,\rho\, d\rho\, dz\right]^2. \tag{4}$$

La funzione d'onda $R_{00}(\rho)$ si smorza a distanze $\rho \sim a_H$. Se il campo magnetico è cosí debole che $a_H \gg a$, l'integrale in $d\rho$ viene determinato essenzialmente dalla regione $\rho \lesssim a$ nella quale si può porre $R_{00}(\rho) \approx R_{00}(0) = 1/a_H$. Allora

$$\varepsilon = -\frac{me^2H^2}{8\pi^2\hbar^4c^2}\left(\int U(z)\,dV\right)^2 \tag{5}$$

($dV = 2\pi\rho\, d\rho\, dz \to 4\pi r^2\, dr$). Viceversa, nel caso contrario di un campo magnetico forte quando $a_H \ll a$, l'integrale nella (4) è determinato essenzialmente dalla regione $\rho \lesssim a_H$, nella quale si può porre $U\left(\sqrt{r^2+z^2}\right) \approx U(z)$. Allora l'integrale in $d\rho$ si riduce all'integrale di normalizzazione della funzione R_{00} e diventa uguale a 1, cosicché

$$\varepsilon = -\frac{2m}{\hbar^2}\left(\int_0^\infty U(z)\,dz\right)^2. \tag{6}$$

In entrambi i casi la stima degli integrali mostra che $\varepsilon \ll \hbar\omega_H$.

3. Determinare i livelli energetici dell'atomo d'idrogeno in un campo magnetico cosí forte che $a_H \ll a_B$, dove a_B è il raggio di Bohr (*R. J. Elliott, R. Loudon*, 1960).

Soluzione. Per ipotesi, $\hbar\omega_H \gg me^4/\hbar^2$, l'azione del campo coulombiano del nucleo sul moto dell'elettrone in un piano trasversale rispetto ad H si può considerare come perturbazione piccola. Si torna quindi alla situazione esaminata nel problema 2, per cui si può applicare l'equazione (3) con

$$\overline{U}(z) = -e^2\int_0^\infty \frac{R_{00}^2(\rho)\,\rho}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\,d\rho. \tag{7}$$

Scrivendo in questa espressione la funzione radiale R_{00}, ci limiteremo nel seguito ai livelli energetici del moto longitudinale che si riferiscono al livello zero di Landau ($\hbar\omega_H/2$) del moto trasversale.

La funzione d'onda dello stato fondamentale, $\chi_0(z)$ si estende a distanze $|z| \lesssim a_B$ variando lentamente su di esse (non avendo zeri, essa non si annulla per $z = 0$). Quindi per il livello fondamentale sono soddisfatte le condizioni valide per il problema 1, § 45, e si può applicare la formula (6) basata sulla soluzione di questo problema. Allora l'integrale divergente logaritmicamente va « troncato » nel limite superiore alle distanze $|z| \sim a_B$ e in quello inferiore alle distanze $|z| \sim a_H$ (dove $|z| \sim \rho$ e la sostituzione di $\sqrt{\rho^2 + z^2}$ con $|z|$ nella (7) è inammissibile). Infine troviamo

$$\varepsilon^0 = -\frac{2me^4}{\hbar^2} \ln^2 \frac{a_B}{a_H} = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \ln^2 \frac{\hbar^3 H}{m^2 c\,|e|^3}. \tag{8}$$

Questa formula gode, come si dice, di precisione logaritmica: si suppone non soltanto che il rapporto a_B/a_H ma anche che il suo logaritmo sia grande; il fattore numerico nell'argomento del logaritmo resta allora indeterminato.

Gli stati eccitati dello spettro discreto si ottengono come soluzioni dell'equazione di Schrödinger (3) con il campo $\overline{U}(z) \approx -e^2/z$ (che si ricavano dalla (7) per $z \sim a_B \gg \rho$). Ma questa equazione si riduce con la sostituzione $\chi = z\varphi(z)$ alla forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{z^2}\frac{d}{dz}\left(z^2\frac{d\varphi}{dz}\right) - \frac{e^2}{z}\varphi = \varepsilon\varphi, \tag{9}$$

che coincide in forma con l'equazione per le funzioni d'onda radiali degli stati s nel problema coulombiano tridimensionale. Quindi i livelli cercati sono dati dalla formula (36,10)

$$\varepsilon_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}, \tag{10}$$

dove $n = 1, 2, 3, \ldots$ Anche questa espressione ha soltanto una precisione logaritmica: il termine successivo di correzione sarebbe stato piccolo rispetto a quello fondamentale solo nel rapporto $1/\ln(a_B/a_H)$.

L'equazione (9) determina la funzione d'onda solo per $z > 0$; questa funzione può essere estesa alla regione $z < 0$ come $\chi(-z) = \chi(z)$ o come $\chi(-z) = -\chi(z)$. Ne segue che nell'approssimazione considerata i livelli (10) sono doppiamente degeneri. Ma questa degenerazione viene rimossa nelle approssimazioni successive in a_H/a_B.

§ 113. *L'atomo in un campo magnetico*

Consideriamo un atomo in un campo magnetico omogeneo **H**. Il suo hamiltoniano è

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\sum_a \left[\hat{\mathbf{p}}_a + \frac{|e|}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}_a)\right]^2 + U + \frac{|e|\hbar}{mc}\mathbf{H}\hat{\mathbf{S}}, \tag{113,1}$$

dove la somma è estesa a tutti gli elettroni (la carica dell'elettrone è scritta come $-|e|$); U è l'energia di interazione degli elettroni con il nucleo e fra di loro; $\hat{\mathbf{S}} = \sum \hat{\mathbf{s}}_a$ è l'operatore dello spin totale (elettronico) dell'atomo.

Se il potenziale vettore del campo è scelto nella forma (111,7), l'operatore $\hat{\mathbf{p}}$, come è stato già rilevato, commuta allora con **A**. Tenendo conto di questa circostanza nello sviluppare il quadrato

nella (113.1) e indicando con $\hat{H}_0$ l'hamiltoniano dell'atomo in assenza di campo, troviamo

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{|e|}{mc} \sum_a \mathbf{A}_a \hat{\mathbf{p}}_a + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_a \mathbf{A}_a^2 + \frac{|e|\hbar}{mc} \mathbf{H}\hat{\mathbf{S}}.$$

Sostituendovi A dalla (111,7), otteniamo

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{|e|}{2mc} \mathbf{H} \sum_a [\mathbf{r}_a \hat{\mathbf{p}}_a] + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_a [\mathbf{H}\mathbf{r}_a]^2 + \frac{|e|\hbar}{mc} \mathbf{H}\hat{\mathbf{S}}.$$

Ma il prodotto vettoriale $[\mathbf{r}_a \hat{\mathbf{p}}_a]$ è l'operatore del momento orbitale dell'elettrone, e la somma su tutti gli elettroni dà l'operatore $\hbar\hat{\mathbf{L}}$ del momento orbitale totale dell'atomo. In tal modo,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \mu_B (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}})\, \mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_a [\mathbf{H}\mathbf{r}_a]^2 \qquad (113,2)$$

(μ_B è il magnetone di Bohr). L'operatore

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{at}} = -\mu_B (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \qquad (113,3)$$

si può considerare come operatore del momento magnetico « intrinseco » dell'atomo di cui cioè l'atomo stesso è dotato in assenza di campo.

Il campo magnetico esterno separa i livelli atomici rimuovendo a degenerazione rispetto alle direzioni del momento angolare totale (*effetto di Zeeman*). Determiniamo l'energia di questa separazione dei livelli atomici caratterizzati da determinati valori dei numeri quantici J, L, S (cioè supponendo per i livelli il caso dell'accoppiamento LS; vedi § 72).

Supponiamo il campo magnetico cosí debole che sia piccolo rispetto alle distanze fra i livelli energetici dell'atomo, nonché rispetto agli intervalli della struttura fine dei livelli. Allora il secondo e il terzo termine nella (113,2) si possono considerare come perturbazioni, e i livelli perturbati sono componenti di multipletti. In prima approssimazione, si può trascurare il terzo termine, quadratico rispetto al campo, in confronto al secondo, che è lineare.

In questa approssimazione, l'energia di separazione ΔE sarà determinata dal valore medio della perturbazione in stati (imperturbati) che differiscono per valori della proiezione del momento angolare totale sulla direzione del campo. Scegliendo questa direzione come asse z, abbiamo

$$\Delta E = \mu_B H (\overline{L}_z + 2\overline{S}_z) = \mu_B H (\overline{J}_z + \overline{S}_z). \qquad (113,4)$$

Il valore medio $\overline{J}_z$ coincide semplicemente con l'autovalore dato $J_z = M_J$. Il valore medio $\overline{S}_z$ si può trovare nel modo seguente (cfr. § 72).

Mediamo prima l'operatore $\hat{\mathbf{S}}$ rispetto a uno stato dell'atomo per il quale sono fissati i numeri S, L e J ma non il numero M_J. L'operatore $\bar{\hat{\mathbf{S}}}$ mediato in questo modo può essere « diretto » soltanto lungo $\hat{\mathbf{J}}$, l'unico « vettore » conservativo che caratterizza l'atomo libero. Si può quindi scrivere

$$\bar{\mathbf{S}} = \text{costante} \cdot \mathbf{J}.$$

Ma in tale forma questa uguaglianza ha solo un significato convenzionale, poiché le tre componenti del vettore $\mathbf{J}$ non possono avere contemporaneamente valori determinati, hanno però significato letterale la sua proiezione sull'asse z

$$\bar{S}_z = \text{costante} \cdot J_z = \text{costante} \cdot M_J$$

e l'uguaglianza

$$\overline{\mathbf{SJ}} = \text{costante} \cdot \mathbf{J}^2 = \text{costante} \cdot J\,(J+1),$$

che si ottiene moltiplicando i suoi due membri per $\mathbf{J}$. Portando il vettore conservativo $\mathbf{J}$ sotto il segno di media, scriviamo $\overline{\tilde{\mathbf{S}}\mathbf{J}} = \overline{\mathbf{SJ}}$. Ma il valore medio $\overline{\mathbf{SJ}}$ coincide con l'autovalore

$$\mathbf{SJ} = \frac{1}{2}\,[J\,(J+1) - L\,(L+1) + S\,(S+1)],$$

al quale questo valore medio è uguale in uno stato con valori determinati di $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{J}^2$ (cfr. (31,4)). Determinando la costante della seconda uguaglianza e sostituendola nella prima, otteniamo cosí

$$\bar{S}_z = M_J \frac{\mathbf{JS}}{\mathbf{J}^2}. \tag{113,5}$$

Riunendo le espressioni ottenute e sostituendole nella (113,4), troviamo l'espressione seguente dell'energia di separazione:

$$\Delta E = \mu_B g M_J H, \tag{113,6}$$

dove

$$g = 1 + \frac{J\,(J+1) - L\,(L+1) + S\,(S+1)}{2J\,(J+1)} \tag{113,7}$$

è il cosiddetto *fattore di Landé* o *fattore giromagnetico*. Notiamo che $g = 1$ se lo spin manca ($S = 0$, cosicché $J = L$), e $g = 2$ se $L = 0$ (cosicché $J = S$)[1]).

---

[1]) La separazione descritta dalla formula generale (113,6)-(113,7) si chiama talvolta effetto anomalo di Zeeman. Questa denominazione impropria è dovuta storicamente al fatto che, prima della scoperta dello spin dell'elettrone, si riteneva come normale l'effetto descritto dalla formula (113,6) con $g = 1$.

La formula (113,6) dà diversi valori dell'energia per i $2J+1$ diversi valori di $M_J = -J, -J+1, \ldots, J$. In altre parole, il campo magnetico rimuove completamente la degenerazione dei livelli rispetto alle direzioni del momento angolare, contrariamente al campo elettrico che non separava i livelli con $M_J = \pm|M_J|$ (§ 76)[1]. Osserviamo però che la separazione lineare, determinata dalla formula (113,6) viene a mancare se $g = 0$ (ciò che è possibile anche per $J \neq 0$, per esempio, per gli stati $^4D_{1/2}$.)

Abbiamo visto nel § 76 che esiste un legame fra lo spostamento del livello energetico dell'atomo nel campo elettrico e il valore medio del suo momento di dipolo elettrico. Un legame analogo esiste anche nel campo magnetico. L'energia potenziale di un sistema di cariche è data nella teoria classica dall'espressione $-\boldsymbol{\mu}\mathbf{H}$, dove $\boldsymbol{\mu}$ è il momento magnetico del sistema. Nella teoria quantistica, essa va sostituita dall'operatore corrispondente, cosicché l'hamiltoniano del sistema è

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{\boldsymbol{\mu}}\mathbf{H} = \hat{H}_0 - \hat{\mu}_z H.$$

Applicando ora la formula (11,16) (con il campo H come parametro λ), troviamo che il valore medio del momento magnetico è

$$\bar{\mu}_z = -\frac{\partial \Delta E}{\partial H}, \tag{113,8}$$

dove ΔE è lo spostamento del livello energetico del dato stato dell'atomo in esame. Sostituendovi la (113,6), vediamo che l'atomo nello stato con determinato valore M_J della proiezione del momento angolare su una certa direzione z possiede un momento magnetico medio nella stessa direzione dato da

$$\bar{\mu}_z = -\mu_B g M_J. \tag{113,9}$$

Se l'atomo non possiede né spin né momento angolare orbitale ($S = L = 0$), il secondo termine nella (113,2) non dà spostamento del livello né in prima approssimazione né in quelle di ordine piú elevato (in quanto tutti gli elementi di matrice di L e S si annullano). Quindi tutto l'effetto è dovuto in questo caso al terzo termine nella (113,2), e nell'approssimazione al primo ordine perturbativo lo spostamento dei livelli è uguale al valore medio

$$\Delta E = \frac{e^2}{8mc^2} \sum_a \overline{[\mathbf{H}\mathbf{r}_a]^2}. \tag{113,10}$$

---

[1]) Le considerazioni applicate a questo proposito nel § 76 al caso elettrico non sono valide per il campo magnetico. E questo perché H è un vettore assiale e quindi cambia di segno nella riflessione in un piano passante per la sua direzione. Di conseguenza gli stati che si ottengono l'uno dall'altro in seguito a questa operazione si riferiscono sostanzialmente all'atomo che si trova in campi diversi.

Scrivendo $[\mathbf{H}\mathbf{r}_a]^2 = H^2 r_a^2 \operatorname{sen}^2 \theta$ dove θ è l'angolo fra $\mathbf{r}_a$ e $\mathbf{H}$, e mediando rispetto alle direzioni di $\mathbf{r}_a$, otteniamo $\operatorname{sen}^2 \theta = 1 - \cos^2 \theta = 2/3$ (la funzione d'onda dello stato con $L = S =$ gode di simmetria sferica e, di conseguenza, la media rispetto alle direzioni viene eseguita indipendentemente dalla media rispetto alle distanze r_a). In tal modo

$$\Delta E = \frac{e^2}{12mc^2} H^2 \sum_a \overline{r_a^2}. \tag{113,11}$$

Il momento magnetico calcolato secondo la formula (113,8) sarà ora proporzionale all'intensità del campo (in assenza di campo l'atomo con $L = S = 0$ non ha ovviamente momento magnetico). Scrivendolo nella forma χH, possiamo considerare il coefficiente χ come suscettibilità magnetica dell'atomo. Per questa grandezza vale la seguente formula di *Langevin* (1905):

$$\chi = -\frac{e^2}{6mc^2} \sum_a \overline{r_a^2}. \tag{113,12}$$

Il fatto che questa grandezza è negativa significa che l'atomo è diamagnetico[1]).

Se invece $J = 0$ ma $S = L \neq 0$, allora lo spostamento del livello, lineare rispetto al campo, manca, ma l'effetto quadratico nell'approssimazione del secondo ordine perturbativo — $\mu_{aT}\mathbf{H}$ è superiore all'effetto (113,11)[2]). Ciò è dovuto al fatto che, secondo la formula generale (38,10), la correzione all'autovalore dell'energia nell'asppprossimazione del secondo ordine è determinata dalla somma di espressioni nei cui denominatori figurano le differenze dei livelli imperturbati: nel caso considerato sono gli intervalli della struttura fine del livello, che sono grandezze molto piccole. Nel § 38 è stato rilevato che la correzione nell'approssimazione del secondo ordine al livello fondamentale è sempre negativa. Quindi il momento magnetico nello stato fondamentale sarà una grandezza positiva, cioè l'atomo che si trova nello stato fondamentale con $J = 0$, $L = S \neq 0$ è paramagnetico.

In campi magnetíci intensi in cui $\mu_0 H$ è paragonabile agli intervalli della struttura fine o è addirittura piú grande la separazione dei livelli non segue quella prevista dalla formula (113,6), (113,7); questo fenomeno è detto *effetto di Paschen-Back*.

---

[1]) Ricordiamo che per calcolare il valore quadratico medio della distanza degli elet troni dal nucleo non si può usare il modello di Thomas-Fermi. L'integrale $\int nr^2\, dr$, con la densità di Thomas-Fermi $n(r)$, converge troppo lentamente, e perciò i valori che si ottengono differiscono molto da quelli empirici.

[2]) Per $S = L \neq 0$, gli elementi di matrice non diagonali di L_z, S_z per le transizioni $S, L, J \to S, L, J \pm 1$ sono, in generale, diversi da zero.

Il calcolo dell'energia di separazione è assai semplice nel caso in cui la separazione di *Zeeman* è grande rispetto agli intervalli della struttura fine, ma sempre piccola, s'intende, rispetto alle distanze fra i diversi multipletti (cosicché si può sempre trascurare nell'hamiltoniano (113,2) il terzo termine rispetto al secondo). In altre parole, l'energia nel campo magnetico supera notevolmente l'interazione spin-orbita[1]). Quindi, nell'approssimazione del primo ordine questa interazione può essere trascurata. In questo caso si conserva non solo la proiezione del momento totale, ma si conservano anche le proiezioni M_L e M_S del momento angolare orbitale e dello spin, cosicché la separazione è determinata dalla formula

$$\Delta E = \mu_B H (M_L + 2M_S). \qquad (113,13)$$

La struttura fine si sovrappone alla separazione nel campo magnetico. Essa viene determinata dal valore medio dell'operatore $A\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}$ (72,4) rispetto allo stato con M_L, M_S dati stiamo considerando la separazione in multipletti dovuta all'interazione spin-orbita). Per un dato valore di una delle componenti del momento angolare, i valori medi delle altre due sono nulli. Quindi $\overline{\mathbf{LS}} = M_L M_S$, cosicché nell'approssimazione successiva l'energia dei livelli è data dalla formula

$$\Delta E = \mu_B H (M_L + 2M_S) + A M_L M_S. \qquad (113,14)$$

Il calcolo della separazione di Zeeman nel caso generale in cui il tipo di accoppiamento è arbitrario (non LS) è impossibile. Si può affermare soltanto che la separazione (in un campo debole) è lineare rispetto al campo e proporzionale alla proiezione M_J dello spin totale, cioè ha la forma

$$\Delta E = \mu_B g_{nJ} H M_J, \qquad (113,15)$$

dove g_{nJ} sono dei coefficienti caratteristici per un dato termine (indichiamo con n l'insieme di numeri quantici, eccetto J, che caratterizzano il termine). Benché questi coefficienti non possano essere calcolati separatamente, risulta possibile trovare una formula utile per le applicazioni che determina la loro somma presa rispetto a tutti gli stati possibili dell'atomo con una data configurazione elettronica e con dato momento angolare totale.

Per definizione,

$$g_{nJ} M_J = \langle nJM_J | L_z + 2S_z | nJM_J \rangle.$$

Quanto alle grandezze $g_{SLJ} M_J$ (dove g_{SLJ} è il fattore di Landé (113,7) corrispondente all'accoppiamento LS), esse sono gli ele-

[1]) Per i casi intermedi in cui l'azione del campo magnetico è paragonabile all'interazione spin-orbita, il calcolo della separazione in forma generale è impossibile (per il caso $S = 1/2$ il calcolo è dato nel problema 1).

menti di matrice diagonali

$$g_{SLJ}M_J = \langle SLJM_J \mid L_z + 2S_z \mid SLJM_J \rangle,$$

calcolati rispetto ad un altro sistema completo di funzioni d'onda. Le funzioni di ciascuno di questi sistemi si ottengono dall'altro sistema con una trasformazione lineare unitaria. Ma tale trasformazione lascia invariata la somma degli elementi diagonali della matrice (§ 12). Concludiamo quindi che

$$\sum_n g_{nJ}M_J = \sum_{SL} g_{SLJ}M_J,$$

ossia, poiché g_{nJ} e g_{SLJ} non dipendono da M_J,

$$\sum_n g_{nJ} = \sum_{SL} g_{SLJ}. \tag{113,16}$$

La somma è estesa a tutti gli stati con dato J, che sono possibili per la configurazione elettronica data. Questa è la relazione cercata.

PROBLEMI

1. Determinare la separazione del termine con $S = 1/2$ per effetto di Paschen-Back.

Soluzione. Il campo magnetico e l'interazione spin-orbita devono essere considerati contemporaneamente nella teoria delle perturbazioni, cioè l'operatore della perturbazione ha la forma[1])

$$\hat{V} = A\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}} + \mu_B (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) H.$$

Come funzioni d'onda iniziali nell'approssimazione di ordine zero prendiamo le funzioni corrispondenti a stati con valori determinati di L, $S = 1/2$, M_L, M_S (L è dato, $M_L = -L, \ldots, L$; $M_S = \pm 1/2$). Negli stati perturbati si conserva solo la somma $M \equiv M_J = M_L + M_L + M_S$ ($\hat{V}$ commuta con $\hat{J}_z$), cosicché si possono attribuire alle componenti del termine separato valori determinati di M.

I valori $M = \pm(L + 1/2)$ possono essere realizzati in un solo modo: rispettivamente con $\mid M_L M_S \rangle = \mid L 1/2 \rangle$ e $\mid -L, -1/2 \rangle$. Quindi le correzioni all'energia degli stati con questi valori di M sono uguali semplicemente agli elementi di matrice diagonali $\langle M_L M_S \mid V \mid M_L M_S \rangle$ con i valori indicati di $\mid M_L M_S \rangle$. Gli altri valori di M possono essere realizzati in due modi: $\mid M - 1/2, 1/2 \rangle$ e $\mid M + 1/2, -1/2 \rangle$. A ciascuno M corrispondono qui due diversi valori dell'energia che vengono determinati dall'equazione secolare formata dagli elementi di matrice per le transizioni fra questi due stati. Gli elementi di matrice di $\mathbf{LS}$ vanno calcolati moltiplicando le matrici $\langle M_L \mid \mathbf{L} \mid M'_L$ e

---

[1]) Non scriviamo in $\hat{V}$ il termine proporzionale a $(\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}})^2$ (interazione spin-spin). È da tener presente, però, che, in virtù delle proprietà specifiche delle matrici di Pauli (vedi § 55), per lo spin $S = 1/2$ l'espressione $(\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}})^2$ si riduce a $\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}$ ed è stata perciò incorporata nella formula scritta.

$\langle M_S \mid \mathbf{S} \mid M_S' \rangle$ e sono uguali a

$$\langle M_L M_S \mid \mathbf{LS} \mid M_L M_S \rangle = M_L M_S,$$

$$\langle M+1/2,\ -1/2 \mid \mathbf{LS} \mid M-1/2,\ 1/2 \rangle = \langle M-1/2,\ 1/2 \mid \mathbf{LS} \mid M+1/2,\ -1/2 \rangle =$$
$$= \frac{1}{2}\sqrt{(L+M+1/2)(L-M+1/2)}.$$

In assenza di campo magnetico il termine è un doppietto nel quale la distanza fra le componenti $\varepsilon = A\,(L+1/2)$ (vedi (72,6)). Prendiamo per origine dell'energia il piú basso fra questi livelli. Allora le formule definitive per i livelli in un campo magnetico diventano

$$E = \varepsilon \pm \mu_B H\,(L+1) \quad \text{per} \quad M = \pm\,(L+1/2),$$
$$E^{\pm} = \frac{\varepsilon}{2} + \mu_B H M \pm \left[\frac{1}{4}(\varepsilon^2 + \mu_B^2 H^2) + \frac{\mu_B H M \varepsilon}{2L+1}\right]^{1/2}$$

per $M = L - 1/2, \ldots, -(L-1/2)$.

Per $\mu_B H/\varepsilon \ll 1$ si ottiene

$$E^{+} = \varepsilon + \mu_B H M \frac{2(L+1)}{2L+1}, \qquad E^{-} = \mu_B H M \frac{2L}{2L+1}$$

in accordo con le formule (113,6), (113,7) (nelle quali bisogna porre $S = 1/2$, $J = L \pm 1/2$). Per $\mu_B H/\varepsilon \gg 1$

$$E^{\pm} = \mu_B H\,(M \pm 1/2) + \frac{\varepsilon}{2} \pm \frac{M\varepsilon}{2L+1}$$

in accordo con la (113,14).

2. Determinare la separazione per effetto di Zeeman dei termini di una molecola biatomica nel caso *a*.

Soluzione. Il momento magnetico dovuto al moto dei nuclei è molto piccolo rispetto al momento magnetico degli elettroni. Quindi la perturbazione del campo magnetico per la molecola deve essere scritta come per un sistema di elettroni, cioè, come precedentemente, nella forma $\hat{V} = \mu_B \mathbf{H}\,(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}})$, dove $\mathbf{L}$, $\mathbf{S}$ sono i momenti angolari elettronici orbitale e di spin.

Mediando la perturbazione rispetto allo stato elettronico, otteniamo nel caso *a*

$$\mu_B H n_z\,(\Lambda + 2\Sigma) = \mu_B H n_z\,(2\Omega - \Lambda).$$

Il valore medio di n_z rispetto alla rotazione della molecola è l'elemento di matrice diagonale

$$\langle JM \mid n_z \mid JM \rangle = \frac{\Omega M}{J(J+1)},$$

dove $M \equiv M_J$ (l'elemento di matrice si calcola secondo l'elemento di matrice ridotto dato dalla formula (87,4) dove va fatta la sostituzione $K,\ \Lambda \to J,\ \Omega$).

Quindi, la separazione cercata è

$$\Delta E = \mu_B H M \frac{\Omega\,(2\Omega - \Lambda)}{J\,(J+1)}$$

3. Lo stesso problema per il caso *b*.

Soluzione. Gli elementi di matrice diagonali $\langle \Lambda K J \mid V \mid \Lambda K J \rangle$, che determinano la separazione cercata, potrebbero essere calcolati secondo le regole

generali esposte nel § 87. È piú facile, però, fare il calcolo in un modo piú intuitivo. Mediando l'operatore della perturbazione rispetto allo stato orbitale e elettronico, otteniamo

$$\mu_B H (\Lambda n_z + 2\hat{S}_z)$$

(questa media non incide sull'operatore dello spin). Mediamo poi rispetto alla rotazione della molecola (il valore medio di n_z va determinato mediante la formula (87,4)):

$$\mu_B H \left(\frac{\Lambda^2}{K(K+1)} \hat{K}_z + 2\hat{S}_z \right).$$

Infine, mediamo rispetto alla funzione d'onda di spin; i valori finali medi dei vettori possono essere diretti soltanto secondo l'unico vettore conservativo, e cioè il momento angolare totale **J**. Otteniamo quindi (cfr. (113,5))

$$\frac{\mu_B H}{J(J+1)} \left[\frac{\Lambda^2}{K(K+1)} (\mathbf{KJ}) + 2(\mathbf{SJ}) \right] M$$

($M \equiv M_J$) o, in definitiva,

$$\Delta E = \frac{\mu_B}{J(J+1)} \left\{ \frac{\Lambda^2}{2K(K+1)} [J(J+1) + K(K+1) - S(S+1)] + \right.$$
$$\left. + [J(J+1) - K(K+1) + S(S+1)] \right\} HM.$$

4. Un atomo diamagnetico si trova in un campo magnetico esterno. Determinare l'intensità del campo magnetico indotto al centro dell'atomo.

Soluzione. Per $S = L = 0$, la perturbazione lineare rispetto al campo manca nell'hamiltoniano e, di conseguenza, la correzione nell'approssimazione del primo ordine rispetto al campo magnetico manca nella funzione d'onda dell'atomo. La variazione $\mathbf{j}'$ della corrente elettronica nell'atomo, indotta dal campo magnetico esterno, è dovuta (sempre in prima approssimazione rispetto ad H) solo all'aggiunta del termine $(|e|/mc)\,\mathbf{A}$ negli operatori della volocità degli elettroni. Abbiamo perciò[1])

$$\mathbf{j}' = -\rho \frac{e^2}{mc} \mathbf{A} = -\rho \frac{e^2}{2mc} [\mathbf{Hr}], \tag{1}$$

dove ρ è la densità elettronica nell'atomo. L'intensità del campo magnetico creata da questa corrente supplementare al centro dell'atomo è

$$\mathbf{H}_{\text{ind}} = \frac{1}{c} \int \frac{[\mathbf{rj}']}{r^3} dV$$

(vedi piú avanti la (121,8)). Sostituendovi la (1) e mediando sotto il segno di integrale rispetto alle direzioni di $\mathbf{r}$, otteniamo

$$\mathbf{H}_{\text{ind}} = -\frac{e^2}{3mc^2} \mathbf{H} \int \frac{\rho}{r} dV = \frac{e}{3mc^2} \varphi_e(0)\, \mathbf{H}, \tag{2}$$

dove $\varphi_e(0)$ è il potenziale del campo creato dallo strato elettronico dell'atomo nel suo centro.

Nel modello di Thomas-Fermi $\varphi_e(0) = -1{,}80 Z^{4/3} me^3/\hbar^2$ (vedi (70,8)), cosicché

$$\mathbf{H}_{\text{ind}} = -0{,}60 \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 Z^{4/3} \mathbf{H} = -3{,}2 \cdot 10^{-5} Z^{4/3} \mathbf{H}.$$

---

[1]) Questa espressione corrisponde alla precessione di Larmor dello strato elettronico dell'atomo intorno alla direzione del campo magnetico esterno (vedi vol. II, *Teoria dei campi*, § 45).

§ 114. *Spin in un campo magnetico variabile*

Consideriamo una particella elettricamente neutra dotata di momento magnetico e che si trova in un campo magnetico omogeneo ma variabile (nel tempo). Si può trattare sia di una particella elementare (per esempio di un neutrone) sia di una particella complessa (di un atomo). Il campo magnetico è supposto cosí debole che l'energia magnetica della particella nel campo è piccola rispetto agli intervalli fra i suoi livelli energetici. Allora si può considerare il moto della particella in blocco, essendo fissato il suo stato interno.

Sia $\hat{\mathbf{s}}$ l'operatore del momento « intrinseco » della particella — dello spin per una particella elementare o del momento angolare totale $\mathbf{J}$ per un atomo. Rappresentiamo l'operatore del momento magnetico nella forma (111,1). L'hamiltoniano per il moto della particella neutra in blocco si scrive nella forma

$$\hat{H} = -\frac{\mu}{s}\hat{\mathbf{s}}\mathbf{H} \tag{114,1}$$

(è stata scritta soltanto la parte dell'hamiltoniano che dipende dallo spin).

In un campo omogeneo questo operatore non contiene esplicitamente le coordinate[1]). Quindi la funzione d'onda della particella si scinde nel prodotto della funzione orbitale e della funzione di spin. Di queste la prima è semplicemente la funzione d'onda del moto libero; ci interesserà piú avanti solo la parte di spin. Mostriamo che il problema di una particella con momento angolare arbitrario s può essere ridotto al problema piú semplice del moto di una particella con spin $1/2E$ (*Majorana*). A questo scopo è sufficiente applicare il metodo già usato nel § 57. Precisamente, in luogo di una particella con spin s si può formalmente introdurre un sistema di $2s$ « particelle » con spin 1/2. L'operatore $\hat{\mathbf{s}}$ sarà rappresentato allora dalla somma $\sum\hat{\mathbf{s}}_a$ di operatori di spin di queste « particelle », e la funzione d'onda dal prodotto di $2s$ spinori di rango uno. L'hamiltoniano (114,1) si scompone allora nella somma di $2s$ hamiltoniani indipendenti:

$$\hat{H} = \sum_a \hat{H}_a, \qquad \hat{H}_a = -\frac{\mu}{s}\mathbf{H}\hat{\mathbf{s}}_a, \tag{114,2}$$

---

[1]) Questi ragionamenti si possono applicare anche al caso in cui una particella qualsiasi (che può essere anche carica) si muove in un campo magnetico non omogeneo, e il suo moto può essere considerato come quasi-classico. Allora il campo magnetico, che varia mentre la particella descrive la sua traiettoria, si può considerare semplicemente come funzione del tempo ed applicare alla variazione della funzione d'onda di spin le stesse equazioni.

cosicché il moto di ciascuna delle $2s$ « particelle » viene determinato indipendentemente dalle altre. Dopo aver fatto questo, è sufficiente introdurre ancora le componenti di uno spinore simmetrico arbitrario di rango $2s$ in luogo dei prodotti delle componenti dei $2s$ spinori di rango uno.

PROBLEMI

1. Determinare la funzione d'onda di spin di una particella neutra con spin 1/2 che si trova in un campo magnetico omogeneo, costante in direzione ma variabile in modulo secondo la legge arbitraria $H(t)$.

Soluzione. La funzione d'onda è lo spinore ψ^{ν} che soddisfa l'equazione d'onda

$$i\hbar\dot{\psi}^{\nu} = -2\mu\hat{\mathbf{H}}\hat{\mathbf{s}}\psi^{\nu}. \tag{1}$$

Prendendo la direzione del campo come asse z, riscriviamo questa equazione in componenti spinoriali

$$i\hbar\dot{\psi}^1 = -\mu H\psi^1, \qquad i\hbar\dot{\psi}^2 = \mu H\psi^2.$$

Da cui

$$\psi^1 = c_1 \exp\left(\frac{i\mu}{\hbar}\int H\,dt\right), \qquad \psi^2 = c_2 \exp\left(-\frac{i\mu}{\hbar}\int H\,dt\right).$$

Le costanti c_1 e c_0 vanno determinate dalle condizioni iniziali e dalla condizione di normalizzazione $|\psi^1|^2 + |\psi^2|^2 = 1$.

2. Lo stesso problema in un campo magnetico omogeneo, costante in modulo, ma la cui direzione ruota uniformemente (con velocità angolare ω) intorno all'asse z formando con esso l'angolo θ.

Soluzione. Le componenti del campo magnetico sono

$$H_x = H \operatorname{sen}\theta \cos\omega t, \qquad H_y = H \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\omega t, \qquad H_z = H\cos\theta,$$

dalla (1) ricaviamo il sistema di equazioni

$$\dot{\psi}^1 = i\omega_H(\cos\theta\cdot\psi^1 + \operatorname{sen}\theta\cdot e^{-i\omega t}\psi^2),$$
$$\dot{\psi}^2 = i\omega_H(\operatorname{sen}\theta\cdot e^{i\omega t}\psi^1 - \cos\theta\cdot\psi^2),$$

dove $\omega_H = \mu H/\hbar$. La sostituzione

$$\psi^1 = e^{-i\omega t/2}\varphi^1, \qquad \psi^2 = e^{i\omega t/2}\varphi^2$$

trasforma queste equazioni in un sistema di equazioni lineari a coefficienti costanti la cui risoluzione ci dà

$$\psi^1 = e^{-i\omega t/2}(c_1 e^{i\Omega t/2} + c_2 e^{-i\Omega t/2}),$$
$$\psi^2 = 2\omega_H \operatorname{sen}\theta e^{i\omega t/2}\left[\frac{c_1}{\Omega+\omega+2\omega_H\cos\theta}e^{i\Omega t/2} - \frac{c_2}{\Omega-\omega-2\omega_H\cos\theta}e^{-i\Omega t/2}\right],$$

dove

$$\Omega = \sqrt{(\omega+2\omega_H\cos\theta)^2 + 4\omega_H^2\operatorname{sen}^2\theta}.$$

§ 115. *Densità di corrente in un campo magnetico*

Ricaviamo l'espressione quantistica della densità di corrente nel caso del moto di particelle cariche in un campo magnetico.

Partiremo dalla formula[1])

$$\delta H = -\frac{1}{c}\int \mathbf{j}\delta\mathbf{A}\,dV, \tag{115,1}$$

che determina la variazione della funzione di Hamilton di un sistema di cariche distribuite nello spazio in seguito alla variazione del potenziale vettore[2]). Nella meccanica quantistica, essa deve essere applicata al valore medio dell'hamiltoniano della particella carica:

$$\overline{H} = \int \Psi^* \left[\frac{1}{2m}\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 - \frac{\mu}{s}\mathbf{H}\hat{\mathbf{s}}\right]\Psi\,dV. \tag{115,2}$$

Eseguendo la variazione e tenendo presente che $\delta\mathbf{H} = \operatorname{rot}\delta\mathbf{A}$, troviamo

$$\delta\overline{H} = \int \Psi^* \left[-\frac{e}{2mc}(\hat{\mathbf{p}}\delta\mathbf{A} + \delta\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}) + \frac{e^2}{mc^2}\mathbf{A}\delta\mathbf{A}\right]\Psi\,dV - \\ - \frac{\mu}{s}\int \operatorname{rot}\delta\mathbf{A}\cdot\Psi^*\hat{\mathbf{s}}\Psi\,dV. \tag{115,3}$$

Trasformiamo il termine con $\hat{\mathbf{p}}\delta\mathbf{A}$, integrandolo per parti:

$$\int \Psi^*\hat{\mathbf{p}}\delta\mathbf{A}\Psi\,dV = i\hbar\int \Psi^*\nabla(\delta\mathbf{A}\Psi)\,dV = i\hbar\int \delta\mathbf{A}\Psi\nabla\Psi^*\,dV$$

(come al solito, l'integrale su una superficie all'infinito si annulla). Integriamo per parti anche nell'ultimo termine della (115,3), applicando la ben nota formula dell'analisi vettoriale

$$\mathbf{a}\operatorname{rot}\mathbf{b} = -\operatorname{div}[\mathbf{ab}] + \mathbf{b}\operatorname{rot}\mathbf{a}.$$

L'integrale del termine con div si annulla, cosicché resta

$$\int \Psi^*\hat{\mathbf{s}}\Psi\operatorname{rot}\delta\mathbf{A}\,dV = \int \delta\mathbf{A}\operatorname{rot}(\Psi^*\hat{\mathbf{s}}\Psi)\,dV.$$

---

[1]) In questo paragrafo si indica con $\mathbf{j}$ la densità di corrente elettrica: la densità di corrente delle particelle moltiplicata per la loro carica e.

[2]) La funzione di Lagrange per una carica in un campo magnetico contiene il termine $\frac{e}{c}\mathbf{vA}$ ossia, rappresentando la carica come distribuzione nello spazio, $\frac{1}{c}\int \mathbf{jA}\,dV$. La variazione della funzione di Lagrange al variare di $\mathbf{A}$ è quindi uguale a

$$\delta L = \frac{1}{c}\int \mathbf{j}\delta\mathbf{A}\,dV.$$

Quanto alla variazione infinitesima della funzione di Hamilton, essa è uguale alla variazione della funzione di Langrange presa con il segno contrario (vedi vol. I, *Meccanica*, § 40).

Otteniamo finalmente

$$\delta\bar{H} = -\frac{ie\hbar}{2mc}\int \delta\mathbf{A}\,(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi)\,dV + \\ + \frac{e^2}{mc^2}\int \mathbf{A}\delta\mathbf{A}\Psi\Psi^*\,dV - \frac{\mu}{s}\int \delta\mathbf{A}\,\mathrm{rot}\,(\Psi^*\hat{\mathbf{s}}\Psi)\,dV.$$

Confrontando con la (115,1), troviamo l'espressione seguente della densità di corrente:

$$\mathbf{j} = \frac{ie\hbar}{2m}\,[(\nabla\Psi^*)\,\Psi - \Psi^*\nabla\Psi] - \frac{e^2}{mc}\mathbf{A}\Psi^*\Psi + \frac{\mu}{s}c\,\mathrm{rot}\,(\Psi^*\hat{\mathbf{s}}\Psi). \qquad (115,4)$$

Sottolineiamo che anche se questa espressione contiene esplicitamente il potenziale vettore, essa, come c'era da aspettarsi, è completamente univoca. È facile convincersene con un semplice calcolo, osservando che contemporaneamente alla trasformazione del potenziale vettore, secondo la (111,8), occorre eseguire anche la trasformazione della funzione d'onda secondo la (111,9).

È facile anche verificare che la corrente (115,4) con la densità di cariche $\rho = e\,|\,\Psi\,|^2$ soddisfa, come doveva essere, l'equazione di continuità

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \mathrm{div}\,\mathbf{j} = 0.$$

L'ultimo termine nella (115,4) dà un contributo alla densità di corrente dovuto al momento magnetico delle particelle. Esso ha la forma c rot $\mathbf{m}$, dove

$$\mathbf{m} = \frac{\mu}{s}\,\Psi^*\hat{\mathbf{s}}\Psi = \Psi^*\hat{\boldsymbol{\mu}}\Psi \qquad (115,5)$$

è la densità spaziale del momento magnetico.

L'espressione (115,4) è il valore medio della densità di corrente. La si può considerare come l'elemento di matrice diagonale di un certo operatore, dell'operatore densità di corrente $\hat{\mathbf{j}}$. È piú facile scrivere questo operatore nella rappresentazione di seconda quantizzazione, ciò che si effettua sostituendo di Ψ e Ψ^* con gli operatori $\hat{\Psi}$ e $\hat{\Psi}^+$ (secondo la regola generale, Ψ^+ deve trovarsi in ogni termine a sinistra di Ψ). Di questo operatore si possono determinare anche gli elementi di matrice non diagonali:

$$\mathbf{j}_{nm} = \frac{ie\hbar}{2m}\,[(\nabla\Psi_n^*)\,\Psi_m - \Psi_n^*\nabla\Psi_m] - \frac{e^2}{mc}\mathbf{A}\Psi_n^*\Psi_m + \frac{\mu}{s}c\,\mathrm{rot}\,(\Psi_n^*\hat{\mathbf{s}}\Psi_m). \qquad (115,6)$$

Capitolo XVI

STRUTTURA DEL NUCLEO ATOMICO

§ 116. *Invarianza isotopica*

Attualmente non esiste ancora una teoria compiuta delle cosiddette *forze nucleari*, delle forze cioè che agiscono fra le particelle nucleari (*nucleoni*) assicurandone la coesione nel nucleo atomico. Ne segue che nella descrizione delle forze nucleari si deve, per il momento, far appello all'esperienza in misura molto maggiore di quanto ciò non sarebbe necessario se si avesse una teoria coerente.

I nucleoni si distinguono in particelle di due specie in primo luogo, per le loro proprietà elettriche, in quanto i protoni (p) hanno carica positiva e i neutroni (n) sono elettricamente neutri. Nello stesso tempo, gli uni e gli altri hanno lo stesso spin 1/2, e le loro masse sono quasi uguali (la massa del protone vale 1836,1 masse elettroniche, e quella del neutrone 1838,6). Questa somiglianza non è casuale. Malgrado la differenza fra le loro proprietà elettriche, il protone e il neutrone sono particelle molto simili, e questa somiglianza ha un'importanza fondamentale.

A prescindere dalle forze elettriche relativamente deboli, risulta che le forze di interazione di due protoni sono molto simili alle forze agenti fra due neutroni. Questa proprietà si chiama *simmetria di carica* delle forze nucleari[1]).

In particolare, si può affermare, nella misura in cui questa simmetria è osservata, che un sistema di due protoni (pp) e un sistema di due neutroni (nn) posseggono stati con proprietà identiche. Ovviamente è essenziale allora che sia i protoni sia i neutroni obbediscano a una stessa statistica (statistica di Fermi), e, di conseguenza, sono ammissibili per i sistemi pp e nn soltanto stati con la stessa simmetria delle funzioni d'onda $\psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2)$ che sono antisimmetriche rispetto alla permutazione contemporanea delle coordinate e degli spin delle particelle.

---

[1]) Essa si rivela, in particolare, nella stretta analogia delle proprietà (dell'energia di legame, dello spettro energetico, ecc.) dei cosiddetti nuclei *speculari*, nuclei che si distinguono l'uno dall'altro per la sostituzione di tutti i protoni con i neutroni, e viceversa.

Ma la simmetria di carica non è altro che una delle manifestazioni di una somiglianza fisica ancora piú profonda fra il protone e il neutrone che è stata denominata *invarianza isotopica*[1]). Questa piú profonda relazione porta all'esistenza di un'analogia non solo fra i sistemi *pp* e *nn* (che si ottengono l'uno dall'altro sostituendo tutti i protoni con i neutroni, e viceversa), ma anche fra questi sistemi e un sistema *pn* costituito da particelle differenti. È ovvio che, in generale, non ci può essere qui l'analogia totale, poiché gli stati possibili del sistema *pn*, costituito da particelle non identiche, non devono essere limitati comunque a stati con funzioni d'onda antisimmetriche. Risulta però che fra gli stati possibili del sistema *pn* vi sono stati coincidenti, per quanto riguarda le loro proprietà, con gli stati di sistemi di due nucleoni identici[2]); questi stati sono descritti, naturalmente, dalle funzioni d'onda antisimmetriche (gli altri stati del sistema *pn* sono descritti dalle funzioni d'onda simmetriche e mancano nei sistemi *pp* e *nn*).

L'invarianza isotopica, cosí come la simmetria di carica, vale soltanto se si trascura l'interazione elettromagnetica. Un'altra ragione della sua validità approssimativa consiste nella differenza, anche se non grande, fra le masse del neutrone e del protone; l'osservanza perfetta della simmetria fra neutroni e protoni significherebbe, ovviamente, la coincidenza esatta delle loro masse[3]).

Per la descrizione dell'invarianza isotopica si può introdurre l'apparato formale seguente, a cui si arriva in modo naturale osservando che l'invarianza isotopica si riduce a stabilire la possibilità di classificare gli stati di un sistema di nucleoni secondo la simmetria delle sue funzinoi d'onda orbitali e di spin ψ indipendentemente dal tipo al quale appartengono i nucleoni. L'apparato cercato deve quindi permettere l'introduzione, per la caratteristica degli stati del sistema, di un nuovo numero quantico la cui assegnazione definisca univocamente la simmetria delle funzioni ψ. Una situazione analoga l'abbiamo già incontrata studiando un sistema di particelle con spin 1/2. Precisamente, abbiamo visto (vedi § 63) che, per un sistema, l'assegnazione dello spin totale S a un sistema determina univocame nte la simmetria della sua funzione d'onda orbitale φ, qualunque sia, fra i due valori possibili ($\pm$ 1/2), il valore delle proiezioni σ degli spin di ciascuna delle particelle.

È naturale quindi che, per la descrizione formale dell'invarianza isotopica, occorre considerare il neutrone e il protone come due diversi *stati di carica* di una stessa particella (nucleone) che differiscono

[1]) Nella letteratura questa invarianza si chiama anche *isobarica*.

[2]) Questo è stato dimostrato con analisi di dati sperimentali sulla diffusione di neutroni e protoni da parte di protoni, da *G. Breit, E. U. Condon, R. D. Present* (1936).

[3]) È da supporre che, in realtà, questa differenza fra le masse del neutrone e del protone abbia anch'essa un'origine elettromagnetica.

per il valore della proiezione di un nuovo vettore τ analogo, per quanto riguarda le sue proprietà formali, al vettore spin 1/2. Questa nuova grandezza, che si chiama di solito *spin isotopico* (o, semplicemente, *isospin*)[1]), è un vettore in un certo « spazio isotopico » ausiliario $\xi\eta\zeta$ (che non ha, beninteso, niente in comune con lo spazio reale).

La proiezione dello spin isotopico del nucleone sull'asse ζ può avere solo due valori $\tau_\zeta = \pm 1/2$. Il valore $+1/2$ siattribuisce convenzionalmente al protone, e il valore $-1/2$ al neutrone[2]). Gli isospin di piú nucleoni si combinano nello isospin totale del sistema secondo la regola di composizione degli spin usuali. Allora, la componente ζ dell'isospin totale del sistema è uguale alla somma dei valori τ_ζ di tutte le particelle componenti. Per un nucleo con Z (numero atomico) protoni, N neutroni e con numero di massa $A = Z + N$ abbiamo

$$T_\zeta = \sum \tau_\zeta = \frac{Z-N}{2} = Z - \frac{A}{2}, \tag{116,1}$$

cioè T_ζ determina, per un dato numero di nucleoni, la carica totale del sistema. È chiaro quindi che vale la conservazione rigorosa della grandezza T_ζ, che è semplicemente la legge di conservazione della carica.

Quanto al valore assoluto dello spin isotopico del sistema T, esso determina la simmetria della « parte di carica » ω della funzione d'onda del sistema, cosí come lo spin totale S determina la simmetria della funzione d'onda di spin. Cosí, esso determina anche la simmetria della funzione d'onda orbitale e di spin (cioè della funzione d'onda ordinaria) ψ, poiché la funzione d'onda totale del sistema di nucleoni (cioè il prodotto $\psi\omega$) deve godere di una simmetria determinata: come per tutti i fermioni, essa deve essere antisimmetrica rispetto alla permutazione contemporanea delle coordinate, degli spin e delle « variabili di carica » τ delle particelle. Quindi la presenza di una simmetria determinata nelle funzioni d'onda ψ di un sistema qualsiasi di nucleoni si esprime appunto nello schema esposto della conservazione della grandezza T.

Si può anche dire, in altri termini, che l'invarianza isotopica significa l'invarianza delle proprietà del sistema rispetto ad ogni rotazione nello spazio isotopico. Gli stati che differiscono solo per i valori di T_ζ (per valori assegnati di T e degli altri numeri quantici) sono identici per le loro proprietà. In particolare, la simmetria di carica — l'invarianza delle proprietà del sistema rispetto alla sostituzione di tutti i protoni con i neutroni e viceversa — è un caso particolare dell'invarianza isotopica e viene descritta allora come

[1]) È stata introdotta da *W. Heisenberg* (1932) ed applicata alla descrizione dell'invarianza isotopica da *B. Cassen* e *E. U. Condon* (1936).

[2]) Nella letteratura si usa anche la definizione inversa.

invarianza rispetto al cambiamento contemporaneo del segno di tutte le τ_ζ, cioè rispetto alla rotazione di 180° nello spazio isotopico attorno ad un asse giacente nel piano $\xi\eta$.

Notiamo anche che la violazione evidente dell'invarianza isotopica nell'interazione coulombiana risulta formalmente dallo schema considerato: l'interazione coulombiana dipende dalla carica, cioè dalle componenti ζ dell'isospin non invarianti rispetto alle rotazioni nello spazio $\xi\eta\zeta$.

Consideriamo, per esempio, un sistema di due nucleoni. Il suo spin isotopico totale può assumere i valori $T = 1$ e $T = 0$. Per $T = 1$ sono possibili i valori della proiezione $T_\zeta = 1, 0, -1$. A questi valori corrispondono, secondo la (116,1), i valori della carica 2, 1, 0, cioè il sistema con $T = 1$ può essere realizzato come *pp*, *pn* e *nn*. La parte di carica ω della funzione d'onda con $T = 1$ è simmetrica (cosí come al valore dello spin $S = 1$ corrisponde una funzione di spin simmetrica, cfr. § 62). Quindi al valore $T = 1$ corrispondono gli stati con le funzioni d'onda antisimmetriche ordinarie ψ. Per $T = 0$ è possibile solo $T_\zeta = 0$, e la funzione corrispondente ω è antisimmetrica; di conseguenza, ne fanno parte gli stati del sistema *pn* con le funzioni d'onda simmetriche φ.

Allo spin isotopico corrisponde un operatore $\hat{\boldsymbol{\tau}}$ che agisce sulla variabile di carica τ_ζ nella funzione d'onda, cosí come l'operatore di spin $\hat{\mathbf{s}}$ agisce sulla variabile di spin σ. Data l'analogia formale totale fra l'uno e l'altro, gli operatori $\hat{\tau}_\xi$, $\hat{\tau}_\eta$, $\hat{\tau}_\zeta$ si esprimono con le stesse matrici di Pauli (55,7), da cui sono espressi gli operatori $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$, $\hat{s}_z$.

Diamo qui qualche combinazione di questi operatori avente un semplice significato intuitivo. La somma

$$\hat{\tau}_+ = \hat{\tau}_\xi + i\hat{\tau}_\eta = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

è un operatore che, applicato a una funzione d'onda di un neutrone, la trasforma nella funzione di un protone e che, applicato a una funzione di un protone, l'annulla. Analogamente, l'operatore

$$\hat{\tau}_- = \hat{\tau}_\xi - i\hat{\tau}_\eta = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

trasforma un protone in neutrone e annichila un neutrone. Infine, l'operatore

$$\frac{1}{2} + \hat{\tau}_\zeta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

lascia inalterata la funzione di un protone e annichila un neutrone; moltiplicato per e, lo si può chiamare operatore di carica del nucleone.

Mostriamo ancora come si può esprimere l'operatore $\hat{P}$ di permutazione di due particelle mediante gli operatori $\hat{\tau}_1$ e $\hat{\tau}_2$ degli isospin di queste particelle. Per definizione di $\hat{P}$, il risultato della sua azione sulla funzione d'onda del sistema di due particelle ψ ($\mathbf{r}_1$, σ_1; $\mathbf{r}_2$, σ_2) consiste nella permutazione delle coordinate e degli spin di queste particelle, cioè nella permutazione delle variabili $\mathbf{r}_1$, σ_1 e $\mathbf{r}_2$, σ_2. Gli autovalori di questo operatore sono uguali a ± 1 e si ottengono applicandolo a una funzione simmetrica o antisimmetrica ψ:

$$\hat{P}\psi_{\text{simm}} = \psi_{\text{simm}}, \qquad \hat{P}\psi_{\text{ant}} = -\psi_{\text{ant}}. \tag{116,2}$$

Abbiamo visto sopra che alle funzioni ψ_{simm} e ψ_{ant} corrispondono le funzioni di carica ω_T con valori dell'isospin totale $T = 0$ e $T = 1$. Quindi, se vogliamo rappresentare l'operatore $\hat{P}$ nella forma in cui esso agisce sulle variabili di carica, esso deve godere delle proprietà

$$\hat{P}\omega_0 = \omega_0, \qquad \hat{P}\omega_1 = -\omega_1. \tag{116,3}$$

A queste condizioni soddisfa l'operatore $1 - \hat{\mathbf{T}}^2$ come ci si convince facilmente osservando che ω_T è l'autofunzione dell'operatore $\hat{\mathbf{T}}^2$, corrispondente all'autovalore $T(T+1)$. Infine, scrivendo $\mathbf{T} = \boldsymbol{\tau}_1 + \boldsymbol{\tau}_2$ e tenendo presente che $\boldsymbol{\tau}_1^2$ e $\boldsymbol{\tau}_2^2$ hanno lo stesso valore determinato $\tau(\tau + 1) = 3/4$, troviamo finalmente l'espressione cercata[1])

$$\hat{P} = 1 - \hat{\mathbf{T}}^2 = -\frac{1}{2} - 2\hat{\boldsymbol{\tau}}_1\hat{\boldsymbol{\tau}}_2. \tag{116,4}$$

Esistono per gli elementi di matrice delle varie grandezze fisiche di un sistema di nucleoni determinate regole di selezione rispetto allo spin isotopico (*L. A. Radicati*, 1952). Sia F una certa grandezza (di carattere tensoriale qualsiasi) che gode della proprietà additiva nel senso che il suo valore per il sistema è uguale alla somma dei valori per i singoli nucleoni. Scriviamo l'operatore di tale grandezza nella forma

$$\hat{F} = \sum_p \hat{f}_p + \sum_n \hat{f}_n,$$

dove la somma è estesa a tutti i protoni e i neutroni del sistema. Questa espressione si può riscrivere identicamente nella forma

$$\hat{F} = \sum \left(\frac{1}{2} + \hat{\tau}_\zeta\right)\hat{f}_p + \sum \left(\frac{1}{2} - \hat{\tau}_\zeta\right)\hat{f}_n =$$
$$= \frac{1}{2}\sum (\hat{f}_p + \hat{f}_n) + \sum (\hat{f}_p - \hat{f}_n)\,\hat{\tau}_\zeta, \tag{116,5}$$

---

[1]) Abbiamo già incontrato nei problemi del § 62 un operatore di questo genere costituito dagli spin ordinari delle particelle.

dove la somma in ogni termine è estesa a tutti i nucleoni (sia protoni che neutroni). Il primo termine nella (116,5) è uno scalare e il secondo è la componente ζ di un vettore nello spazio isotopico. Per questi due termini valgono le stesse regole di selezione rispetto allo spin isotopico che valgono per gli scalari e i vettori nello spazio ordinario rispetto al momento orbitale (§ 29). Lo scalare isotopico ammette solo le transizioni senza variazione di T; ma la componente ζ del vettore isotopico ha elementi di matrice non nulli solo per le transizioni con variazione $\Delta T = 0, \pm 1$, essendo interdette le transizioni con $\Delta T = 0$ fra stati con $T_\zeta = 0$, che corrispondono a sistemi con un numero uguale di neutroni e protoni (l'ultima regola è dovuta al fatto che l'elemento di matrice della transizione con $\Delta T = 0$ è proporzionale a T_ζ; vedi la (29,7)).

Cosí, per il momento di dipolo del nucleo il ruolo delle grandezze f_p è svolto dai prodotti $e\mathbf{r}$, mentre $f_n = 0$. Il primo termine nella (116,5) diventa allora

$$\frac{e}{2}\sum \mathbf{r} = \frac{e}{2m}\sum m\mathbf{r},$$

cioè è proporzionale al raggio vettore del centro di massa e può essere annullato con una scelta appropriata dell'origine delle coordinate; in altre parole, il momento di dipolo del nucleo si riduce alla componente ζ del vettore isotopico.

§ 117. *Forze nucleari*

Le forze specificatamente *nucleari* agenti fra nucleoni sono caratterizzate innanzi tutto, dal fatto di avere raggio d'azione molto piccolo; esse decrescono esponenzialmente a distanze $\sim 10^{-13}$ *cm*.

Nel limite non relativistico si può affermare che le forze nucleari non dipendono dalle velocità dei nucleoni e ammettono un potenziale (le velocità dei nucleoni nel nucleo sono pressappoco 1/4 della velocità della luce, vedi piú avanti). L'energia potenziale U di interazione di due nucleoni dipende non solo dalla loro mutua distanza r, ma anche dai loro spin, e la dipendenza dagli spin non è per niente debole[1]). La dipendenza esatta da r potrebbe essere stabilita, beninteso, se esistesse una teoria coerente delle forze nucleari. Quanto al carattere della dipendenza dagli spin, è possibile dedurlo da semplici considerazioni legate alle proprietà degli operatori di spin.

Abbiamo a nostra disposizione in tutto tre vettori da cui può dipendere l'energia di interazione U; il vettore unità $\mathbf{n}$ nella direzione del raggio vettore fra i due nucleoni e i loro spin $\mathbf{s}_1$ e $\mathbf{s}_2$. Secondo le proprietà generali dell'operatore di spin 1/2, ogni funzione di questo

[1]) Sotto questo aspetto, l'interazione dei nucleoni differisce essenzialmente dall'interazione degli elettroni, nei quali l'interazione spin-spin è di natura esclusivamente relativistica ed è (negli atomi) piccola.

operatore si riduce a una funzione lineare (§ 55). Inoltre, occorre tener presente che il prodotto **ns** non è un vero scalare, bensí uno pseudoscalare (essendo **n** un vettore polare e s un vettore assiale). È evidente da tutto questo che mediante i tre vettori **n**, $\mathbf{s}_1$, $\mathbf{s}_2$ si possono formare in tutto due grandezze scalari independenti: $\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2$ e $(\mathbf{ns}_1)(\mathbf{ns}_2)$ che sono lineari rispetto a ciascuno degli spin[1]).

Di conseguenza, l'operatore di interazione di due nucleoni, in relazione alla sua dipendenza dagli spin, può essere rappresentato come la somma di tre termini indipendenti

$$\hat{U}_{\text{ord}} = U_1(r) + U_2(r)(\hat{\mathbf{s}}_1\hat{\mathbf{s}}_2) + U_3(r)[3(\hat{\mathbf{s}}_1\mathbf{n})(\hat{\mathbf{s}}_2\mathbf{n}) - \hat{\mathbf{s}}_1\hat{\mathbf{s}}_2)], \qquad (117,1)$$

di cui uno non dipende dagli spin e gli altri due ne dipendono. Il terzo termine è scritto qui in forma tale da annullarsi quando si media sulle direzioni di **n**; le forze descritte da questo termine si chiamano di solito forze *tensoriali*.

Abbiamo apposto all'interazione (117,1) l'indice « ordinaria » per mettere in rilievo il fatto che questo operatore non cambia lo stato di carica dei nucleoni. Accanto a questa interazione è ammissibile anche un'interazione che ha come effetto la trasformazione di protone in neutrone, e viceversa. L'operatore di questa interazione « di scambio » differisce, nella sua forma, dall'operatore (117,1) per la presenza dell'operatore di scambio delle particelle (116,4):

$$\hat{U}_{\text{scamb}} = \{U_4(r) + U_5(r)(\hat{\mathbf{s}}_1\hat{\mathbf{s}}_2) + U_6(r)[3(\hat{\mathbf{s}}_1\mathbf{n})(\hat{\mathbf{s}}_2\mathbf{n}) - \hat{\mathbf{s}}_1\hat{\mathbf{s}}_2]\}\hat{P}. \qquad (117,2)$$

L'operatore di interazione totale è dato dalla somma

$$\hat{U} = \hat{U}_{\text{ord}} + \hat{U}_{\text{scamb}}. \qquad (117,3)$$

Cosí, l'interazione di due nucleoni è caratterizzata da sei diverse funzioni della distanza fra di essi. Tutti questi termini sono, in generale, dello stesso ordine di grandezza[2]).

Gli operatori di spin che figurano nelle (117,1) e (117,2) possono essere espressi in funzione dell'operatore dello spin totale S. Infatti, elevando al quadrato le uguaglianze $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2$ e $\hat{\mathbf{S}}\mathbf{n} = \hat{\mathbf{s}}_1\mathbf{n} + \mathbf{s}_2\mathbf{n}$

---

[1]) Si sottintende qui che le forze nucleari sono invarianti rispetto all'inversione spaziale, cioè che esse non possono contenere termini pseudoscalari. Per il momento non disponiamo ancora di dati sperimentali che proverebbero l'inverso.

[2]) Notiamo inoltre che l'interazione dipendente dalle velocità dei nucleoni è descritta in approssimazione lineare rispetto alle velocità da un operatore del tipo

$$[\varphi_1(r) + \varphi_2(r)\hat{P}]\,\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}$$

dove $\mathbf{L} = [\mathbf{rp}]$ è il momento angolare orbitale del movimento relativo dei nucleoni (**p** è la sua quantità di moto), e $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$; questo operatore contiene due funzioni di r. I termini del tipo **pn** e **Sn** vengono esclusi dalla condizione di invarianza rispetto all'inversione spaziale e all'inversione del tempo.

e tenendo presente che $\hat{s}_1^2 = \hat{s}_2^2 = 3/4$, $(\hat{s}_1\mathbf{n})^2 = (\hat{s}_2\mathbf{n})^2 = 1/4$ (vedi (55,10)), troviamo

$$\hat{s}_1\hat{s}_2 = \frac{1}{2}\left(\hat{S}^2 - \frac{3}{2}\right), \qquad (\hat{s}_1\mathbf{n})(\hat{s}_2\mathbf{n}) = \frac{1}{2}\left[(\hat{S}\mathbf{n})^2 - \frac{1}{2}\right]. \qquad (117,4)$$

L'operatore $\hat{S}^2$ commuta con l'operatore $\hat{S}$, e, di conseguenza, le interazioni descritte dai primi due termini nella (117,1) e (117,2) conservano il vettore dello spin totale del sistema. L'interazione tensoriale contiene invece l'operatore $(\hat{S}\mathbf{n})^2$ che commuta con il quadrato $\hat{S}^2$ ma non con l'operatore stesso $\hat{S}$. Ne risulta che si conserva solo il modulo dello spin totale ma non la sua direzione.

Lo spin totale S di un sistema di due nucleoni può avere i valori 0 e 1. Anche il suo spin isotopico totale T può avere gli stessi valori. Quindi tutti gli stati possibili di questo sistema si dividono in quattro gruppi che si distinguono per valori della coppia di numeri S, T. Per gli stati di ciascuno di questi gruppi esiste un operatore di interazione della forma $A(r)$ (per $S = 0$) o $A(r) + B(r) \times \times [(\hat{S}\mathbf{n})^2 - 2/3]$ (per $S = 1$) al quale si riduce in questi casi l'operatore generale (117,3) (vedi problema 1)[1]).

Per valori di S e T dati gli stati del sistema si classificano secondo i valori del momento angolare totale J e la parità. Come sappiamo, al valore $T = 0$ corrispondono stati con funzioni d'onda simmetriche, e al valore $T = 1$ stati con funzioni d'onda antisimmetriche ψ. Poiché, d'altra parte, il valore di S determina la simmetria della funzione d'onda rispetto alle variabili di spin (simmetria per $S = 1$ e antisimmetria per $S = 0$), è chiaro che con l'assegnazione della coppia di numeri S, T verrà determinato anche il carattere della simmetria della funzione d'onda rispetto alle variabili spaziali, cioè la parità dello stato. È ovvio che gli stati del sistema con spin isotopico $T = 0$ possono essere solo tripletti pari ($S = 1$) o singoletti dispari ($S = 0$); invece gli stati del sistema con spin isotopico $T = 1$ sono tripletti dispari o singoletti pari.

Dato che lo spin, come vettore, non si conserva, anche il momento angolare orbitale non deve, in generale, conservarsi (si conserva solo la somma $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$). Ciò nonostante, il modulo di L può risultare conservativo semplicemente per il fatto che i dati valori di J, S e della parità (oppure J, S e T) possono essere compatibili

[1]) I dati sperimentali sulle proprietà del deutone mostrano che per $T = 0$, $S = 1$ l'interazione dei nucleoni contiene un termine fortemente attrattivo con una buca di potenziale profonda (la presenza di forze tensoriali rende difficile la formulazione di questo fatto sotto forma di proprietà delle funzioni $A(r)$, $B(r)$); si può affermare inoltre (partendo dal segno del momento di quadrupolo osservato del deutone) che in questo stato il coefficiente $B(r)$ nelle forze tensoriali è negativo. Dai dati sulla diffusione dei nucleoni segue che per $T = 1$, $S = 0$ si ha anche un'attrazione ma piú debole che non porta, fra l'altro, alla creazione di un sistema stabile di due particelle.

con un solo valore determinato di L (ricordiamo che la parità del sistema di due particelle è $(-1)^L$). Cosí, uno stato dispari con $S = 1$, $J = 1$ può avere solo $L = 1$, vale a dire può solo essere uno stato $^3P_1$. In altri casi invece ai valori dati di J, S e della parità possono corrispondere due valori diversi di L, cosicché L non si conserva. Cosí, in uno stato dispari con $S = 1$, $J = 2$ può essere $L = 1$ ed $L = 3$, cioè un tale stato è una sovrapposizione $^3P_2 + {}^3F_2$.

In tal modo, siamo arrivati ai seguenti stati possibili di un sistema di due nucleoni (l'indice $\pm$ dà la parità):

$$\text{per } T=1\text{: } {}^3P_0^-,\ {}^3P_1^-,\ ({}^3P_2+{}^3F_2)^-,\ {}^3F_3^-,\ \ldots;\ {}^1S_0^+,\ {}^1D_2^+,\ {}^1G_4^+,\ \ldots,$$
$$\text{per } T=0\text{: } ({}^3S_1+{}^3D_1)^+,\ {}^3D_2^+,\ ({}^3D_3+{}^3G_3)^+,\ \ldots;\ {}^1P_1^-,\ {}^1F_3^-,\ \ldots$$

Le forze nucleari non sono, in generale, additive. Questo significa che l'interazione in un sistema di piú di due nucleoni non si riduce alla somma delle interazioni di tutte le coppie di particelle. Ma è probabile che le interazioni a tre (o piú) corpi abbiano un ruolo relativamente poco importante rispetto alle interazioni a due corpi, e, di conseguenza, nello studio delle proprietà dei nuclei complessi ci si può, in misura notevole, basare sulle proprietà delle interazioni a due corpi.

I dati sperimentali sui nuclei mostrano che al crescere del numero di particelle A un sistema di nucleoni comincia a comportarsi come « materia nucleare » macroscopica il cui volume e l'energia crescono proporzionalmente ad A (a meno di effetti dovuti all'interazione coulombiana dei protoni e all'esistenza di una superficie libera del nucleo). La proprietà delle forze nucleari alla quale è legato questo fenomeno si chiama proprietà di *saturazione* delle forze nucleari.

L'esistenza di questa proprietà impone restrizioni determinate alle funzioni $U_1, \ldots, U_6$ che determinano le interazioni a due corpi dei nucleoni. Immaginiamo che tutte le particelle siano concentrate in un volume le cui dimensioni sono dell'ordine del raggio d'azione delle forze nucleari; allora tutte le coppie di particelle interagiscono fra di loro. Se esiste allora una configurazione tale dei nucleoni (e un'orientazione tale dei loro spin) per cui fra tutte le coppie agiscano forze attrattive, l'energia potenziale di un tale sistema è una grandezza negativa proporzionale ad A^2. L'energia cinetica di tale sistema è invece una grandezza positiva proporzionale a $A^{5/3}$, cioè a una potenza inferiore di A[1]). È chiaro che in tali condizioni un numero abbastanza grande di nucleoni andrebbe a concentrarsi in un piccolo volume indipendente da A, senza creare cioè materia nu-

[1]) La densità n della concentrazione delle particelle nel volume dato è proporzionale al loro numero A, mentre l'energia cinetica di ciascuna delle particelle è proporzionale allora a $n^{2/3}$ (cfr. (70,1)). Quindi l'energia cinetica totale è $\sim AA^{2/3}$.

cleare. Di conseguenza, la condizione di saturazione delle forze nucleari deve esprimersi con l'assenza di configurazioni che comportano un'energia di interazione negativa proporzionale ad A^2 (vedi problema 2).

La condizione che il volume della materia nucleare sia proporzionale al numero di particelle si esprime con una relazione del tipo

$$R = r_0 A^{1/3}, \tag{117,5}$$

che lega il raggio del nucleo R al numero di particelle A che contiene questo nucleo. I dati sperimentali (sulla diffusione degli elettroni per i nuclei) danno il valore $r_0 \approx 1{,}1 \cdot 10^{-13}$ cm.

Determiniamo la quantità di moto limite dei nucleoni nella materia nucleare (cfr. § 70). Il volume dello spazio delle fasi corrispondente alle particelle contenute nell'unità di volume dello spazio fisico e avente quantità di moto $p \leqslant p_0$ è uguale a $4\pi p_0^3/3$. Dividendolo per $(2\pi\hbar)^3$, otteniamo il numero di « cellette » ciascuna delle quali può contenere contemporaneamente due protoni e due neutroni. Ponendo il numero di protoni uguale al numero di neutroni, otteniamo

$$4\frac{4\pi}{3}\left(\frac{p_0}{2\pi\hbar}\right)^3 = \frac{A}{V}$$

(dove V è il volume del nucleo). Sostituendovi la (117,5), otteniamo

$$p_0 = \left(\frac{3\pi^2 A}{2V}\right)^{1/3}\hbar = \frac{(9\pi)^{1/3}\hbar}{2r_0} = 1{,}4 \cdot 10^{-14} g \cdot cm \cdot s^{-1}.$$

L'energia corrispondente $p_0^2/2m_p$ (m_p è la massa del nucleone) è di ~ 30 MeV, e la velocità $p_0/m_p \approx c/4$.

PROBLEMI

1. Determinare gli operatori di interazione di due nucleoni in stati con valori determinati di S e T.

Soluzione. Gli operatori cercati $\hat{U}_{ST}$ si ottengono dall'espressione generale (117,1)-(117,3) tenendo conto delle relazioni (116,3) e (117, 4):

$$\hat{U}_{00} = U_1 - \frac{3}{4}U_2 + U_4 - \frac{3}{4}U_5,$$

$$\hat{U}_{01} = U_1 - \frac{3}{4}U_2 - U_4 + \frac{3}{4}U_5,$$

$$\hat{U}_{10} = U_1 + \frac{1}{4}U_2 + U_4 + \frac{1}{4}U_5 + \frac{1}{2}(U_3 + U_6)\,[3(\hat{\mathbf{S}}\mathbf{n})^2 - 2],$$

$$\hat{U}_{11} = U_1 + \frac{1}{4}U_2 - U_4 - \frac{1}{4}U_5 + \frac{1}{2}(U_3 - U_6)\,[3(\hat{\mathbf{S}}\mathbf{n})^2 - 2].$$

2. Trovare le condizioni di saturazione delle forze nucleari supponendo assenti le forze tensoriali; i raggi d'azione di tutti gli altri tipi di forze sono supposti uguali.

Soluzione. Consideriamo alcuni casi limite (fra i quali cadono tutti gli altri casi possibili) per gli stati di un sistema di A nucleoni e scriviamo le condizioni perché l'energia di interazione di una coppia « media » di nucleoni sia positiva in questo sistema.

Supponiamo che lo spin totale e lo spin isotopico del nucleo abbiano i valori massimi possibili uguali: $S_{\text{nuc}} = T_{\text{nuc}} = A/2$ (tutte le particelle del sistema sono protoni con spin paralleli). Allora per ogni coppia di nucleoni abbiamo $S = T = 1$, cosicché otteniamo la condizione

$$U_{11} > 0. \tag{1}$$

Sia ora $T_{\text{nuc}} = A/2$, $S_{\text{nuc}} = 0$. Allora per ogni coppia di nucleoni $T = 1$, e il valore medio di s_z è zero per ogni singolo nucleone. Quest'ultimo fatto significa che il nucleone può avere con la stessa probabilità $s_z = 1/2$ e $s_z = -1/2$; in queste condizioni le probabilità per una coppia di nucleoni di trovarsi negli stati con $S = 0$ o $S = 1$ sono rispettivamente uguali a 1/4 e 3/4 (esse sono proporzionali al numero $2S + 1$ di valori possibili di S_z). Quindi la condizione che l'energia media di una coppia sia positiva è

$$\frac{1}{4} U_{01} + \frac{3}{4} U_{11} > 0. \tag{2}$$

Analogamente, lo studio dello stato con $T_{\text{nuc}} = 0$, $S_{\text{nuc}} = A/2$ porta alla condizione

$$\frac{1}{4} U_{10} + \frac{3}{4} U_{11} > 0. \tag{3}$$

Nello stato con $T_{\text{nuc}} = S_{\text{nuc}} = 0$ la probabilità per una coppia di nucleoni di avere $S = T = 1$ è uguale a $3/4 \cdot 1/4$, e la probabilità di avere $T = 1$, $S = 0$ è uguale a $3/4 \cdot 1/4$, ecc. Otteniamo (quindi) la condizione

$$\frac{9}{16} U_{11} + \frac{3}{16} (U_{10} + U_{01}) + \frac{1}{16} U_{00} > 0. \tag{4}$$

Supponiamo infine che il sistema sia composto di $A/2$ protoni e $A/2$ neutroni e che gli spin di tutti i protoni siano paralleli fra di loro e antiparalleli agli spin dei neutroni. Un singolo nucleone ha la stessa probabilità di essere p o n, cioè di avere $\tau_\zeta = 1/2$ o $\tau_\zeta = -1/2$; la probabilità per una coppia di nucleoni di avere $T = 0$ è uguale a 1/4. Allora uno dei nucleoni nella coppia è p e l'altro n; si avrà perciò $S_z = 0$. Questo valore di S_z si ottiene con la stessa probabilità dallo stato con $S = 0$ o con $S = 1$. Di conseguenza, le probabilità per una coppia di trovarsi nello stato con $T = 0$, $S = 0$ o $T = 0$, $S = 1$ sono uguali a $1/4 \cdot 1/2 = 1/8$. Uguale è la probabilità dello stato con $T = 1$, $S = 0$, e i 5/8 che restano spettano allo stato con $T = S = 1$. Tenendo conto di tutto questo, otteniamo la condizione

$$\frac{1}{8} (U_{00} + U_{01} + U_{10}) + \frac{5}{8} U_{11} > 0. \tag{5}$$

Le disuguaglianze (1) — (5) costituiscono il sistema di condizioni di saturazione delle forze nucleari cercato.

§ 118. *Modello a strati*

Molte proprietà dei nuclei possono essere descritte bene mediante il *modello a strati*, analogo, nelle sue linee fondamentali, alla descrizione della struttura dello strato elettronico dell'atomo. In questa descrizione, si suppone che ogni nucleone nel nucleo si muova nel

campo autocompatibile, creato dall'insieme di tutti gli altri nucleoni (poiché il raggio d'azione delle forze nucleari è piccolo, questo campo decresce rapidamente fuori del volume delimitato dalla « superficie » del nucleo). Ne segue che lo stato del nucleo in blocco viene descritto elencando gli stati dei singoli nucleoni.

Il campo autocompatibile gode di simmetria sferica, avendo come centro di simmetria, naturalmente, il centro di massa del nucleo. Tuttavia, c'è la seguente difficoltà. Nel metodo del campo autocompatibile la funzione d'onda del sistema è costruita come prodotto (o come somma di prodotti simmetrizzata in modo appropriato) delle funzioni d'onda delle singole particelle. Ma una tale funzione non garantisce l'immobilità del centro di massa benché il valore medio della velocità del centro di massa calcolato con l'ausilio di questa funzione sia zero, questa stessa funzione conduce a probabilità finite per valori della velocità diversi da zero[1]).

Questa difficoltà si può superare escludendo preliminarmente il movimento del centro di massa dal calcolo di qualsiasi grandezza fisica mediante le funzioni d'onda $\psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_A)$ del metodo del campo autocompatibile. Sia $f(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ una certa grandezza fisica, una funzione delle coordinate e delle quantità di moto dei nucleoni. Allora, calcolandone gli elementi di matrice rispetto alle funzioni ψ, occorre, senza cambiare $\psi(\mathbf{r}_i)$, sostituire le variabili indipendenti della funzione f nel modo seguente

$$\mathbf{r}_i \to \mathbf{r}_i - \mathbf{R}, \qquad \mathbf{p}_i \to \mathbf{p}_i - \frac{\mathbf{P}}{A}, \tag{118,1}$$

dove $\mathbf{R}$ è il raggio vettore del centro di massa del nucleo; A il numero di particelle in esso; $\mathbf{P}$ la quantità di moto del nucleo in blocco; la seconda delle sostituzioni (118,1) corrisponde alla sottrazione $\mathbf{v}_i \to \mathbf{v}_i - \mathbf{V}$ dalle velocità dei nucleoni della velocità del centro di massa $\mathbf{V}$, alla quale la quantità di moto $\mathbf{P}$ è legata da $\mathbf{P} = Am_p\mathbf{V}$ (*S. Gartenhaus*, *C. Schwartz*, 1957).

Cosí, l'operatore del momento di dipolo del nucleo è $\mathbf{d} = e\sum \mathbf{r}_p$, dove la somma è estesa a tutti i protoni del nucleo. Per calcolare gli elementi di matrice nel metodo del campo autocompatibile, questo operatore va sostituito con l'operatore $e\Sigma(\mathbf{r}_p - \mathbf{R})$. Le coordinate del centro del nucleo sono definite da

$$\mathbf{R} = \frac{1}{A}\left(\sum_p \mathbf{r}_p + \sum_n \mathbf{r}_n\right)$$

(le somme sono estese a tutti i protoni e i neutroni). Poiché il numero di protoni nel nucleo è Z, l'operatore del momento di dipolo deve

[1]) Nel caso degli elettroni nell'atomo, tale difficoltà non sorgeva nemmeno, poiché l'immobilità del centro di massa era garantita automaticamente dal fatto che esso coincide con la posizione del nucleo pesante immobile.

essere, in definitiva, sostituito nel modo seguente

$$e \sum_p \mathbf{r}_p \to e\left(1-\frac{Z}{A}\right) \sum_p \mathbf{r}_p - e\frac{Z}{A} \sum_n \mathbf{r}_n. \qquad (118,2)$$

I protoni entrano in questa formula con la « carica efficace » $e(1 - Z/A)$, e i neutroni con la « carica » $-eZ/A$. Notiamo che l'ordine di grandezza relativo dei termini di correzione che compaiono nel calcolo del momento di dipolo è, come risulta dalla (118,2), ~ 1. Le correzioni che compaiono calcolando i momenti di multipolo magnetici ed i momenti di multipolo elettrici successivi sono, come è facile vedere, dell'ordine di $\sim 1/A$.

Nell'approssimazione non relativistica l'interazione del nucleone con il campo autocompatibile non dipende dallo spin del nucleone: tale dipendenza potrebbe essere espressa solo da un termine proporzionale a $\hat{\mathbf{s}}\mathbf{n}$, dove $\mathbf{n}$ è il vettore unità nella direzione del raggio vettore del nucleone $\mathbf{r}$; ma questo prodotto non è un vero scalare, bensí uno pseudoscalare.

La dipendenza dell'energia del nucleone dal suo spin compare, però, se si tiene conto dei termini relativistici dipendenti dalla velocità della particella. Il piú grande di questi termini è quello proporzionale alla prima potenza della velocità. Dei tre vettori $\mathbf{s}$, $\mathbf{n}$ e $\mathbf{v}$ si può formare un vero scalare: $[\mathbf{nv}]\,\mathbf{s}$. Quindi l'operatore dell'*accoppiamento spin-orbita* del nucleone nel nucleo ha la forma

$$\hat{V}_{sl} = -\varphi(r)\,[\hat{\mathbf{n}}\mathbf{v}]\,\hat{\mathbf{s}}, \qquad (118,3)$$

dove $\varphi(r)$ è una funzione di r (cfr. anche nota alla pag. 560). Poiché $m_p\,[\mathbf{rv}]$ è il momento angolare orbitale $\hbar\hat{\mathbf{l}}$ della particella, l'espressione (118,3) si può anche scrivere nella forma

$$\hat{V}_{sl} = -f(r)\,\hat{\mathbf{l}}\,\hat{\mathbf{s}}, \qquad (118,4)$$

dove $f = \hbar\varphi/rm_p$. Sottolineiamo che questa interazione è del primo ordine in v/c, mentre l'accoppiamento spin-orbita dell'elettrone nell'atomo è un effetto del secondo ordine (§ 72); questa differenza è dovuta al fatto che le forze nucleari dipendono dallo spin già nell'approssimazione non relativistica, mentre l'interazione non relativistica degli elettroni (forze coulombiane) non dipende dagli spin.

L'energia di interazione spin-orbita è concentrata essenzialmente vicino alla superficie del nucleo, cioè la funzione $f(r)$ decresce all'interno del nucleo. Infatti, nella materia nucleare infinita, un'interazione di questo genere non potrebbe esistere, come risulta già dal fatto che, essendo tale sistema omogeneo, non esiste una direzione privilegiata lungo la quale potrebbe essere diretto il vettore $\mathbf{n}$.

L'interazione (118,4) comporta la separazione del livello nucleonico con momento orbitale l in due livelli con momenti $j = l \pm 1/2$. Poiché

$$\begin{aligned} \mathbf{ls} &= \frac{l}{2} \qquad \text{per} \quad j = l + \frac{1}{2}, \\ \mathbf{ls} &= -\frac{l+1}{2} \qquad \text{per} \quad j = l - \frac{1}{2} \end{aligned} \tag{118,5}$$

(secondo la formula (31,3)), la grandezza di questa separazione è

$$\Delta E = E_{l-1/2} - E_{l+1/2} = \overline{f(r)} \left(l + \frac{1}{2}\right). \tag{118,6}$$

L'esperienza mostra che il livello con $j = l + 1/2$ (vettori $\mathbf{l}$ e $\mathbf{s}$ sono paralleli) risulta piú basso del livello con $j = l - 1/2$; questo vuol dire che la funzione $f(r) > 0$.

L'accoppiamento spin-orbita del nucleone nel nucleo è relativamente debole rispetto alla sua interazione con il campo autocompatibile. Nello stesso tempo, esso risulta, in generale, grande rispetto all'energia di interazione diretta di due nucleoni; quest'ultima interazione decresce piú rapidamente al crescere del peso atomico.

Tale relazione fra le energie di diverse interazioni ha come conseguenza che la classificazione dei livelli nucleari deve essere eseguita secondo il tipo di accoppiamento *jj*: gli spin e i momenti angolari orbitali di ciascun nucleone si compongono nei momenti angolari totali $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$, che risultano essere grandezze determinate, poiché l'accoppiamento fra $\mathbf{l}$ e $\mathbf{s}$ non viene distrutto dall'interazione diretta fra le particelle (*M. Göppert-Mayer*, 1949; *O. Haxel, J. H. Jensen, H. E. Suess*, 1949)[1]). I vettori $\mathbf{j}$ dei singoli nucleoni si compongono poi nel momento angolare totale $\mathbf{J}$ del nucleo (detto di solito semplicemente *spin del nucleo*, come se il nucleo fosse una particella elementare). Sotto questo aspetto, la classificazione dei livelli nucleari differisce essenzialmente dalla classificazione dei livelli atomici: nello strato elettronico dell'atomo, l'accoppiamento spin-orbita relativistico è, in generale, piccolo rispetto all'interazione elettrica diretta e all'interazione di scambio; cosí, la classificazione dei livelli viene fatta di solito secondo il tipo di accoppiamento *LS*.

Lo stato di ogni nucleone nel nucleo è caratterizzato dal suo momento angolare j e dalla sua parità. Benché ciascuno dei suoi vettori $\mathbf{l}$ e $\mathbf{s}$ separatamente non si conservi, ciononostante il valore assoluto del momento angolare orbitale del nucleone resta determinato. Infatti, il momento j si può ottenere sia dallo stato con $l = j - 1/2$, che dallo stato con $l = j + 1/2$. Per un valore dato di j (semintero), questi due stati hanno parità differente $(-1)^l$, e per-

[1]) Solo per i nuclei piú leggeri l'accoppiamento tende al tipo *LS*.

ciò l'assegnazione di j e della parità determina anche il numero quantico l.

Si usa comunemente numerare gli stati di nucleoni con valori uguali di l e j (nell'ordine di energia crescente) con il « numero quantico principale » n che prende valori interi a partire da 1[1]). I diversi stati vengono indicati con i simboli $1s_{1/2}$, $1p_{1/2}$, $1p_{3/2}$, ecc., dove la cifra precedente la lettera è il numero quantico principale; le lettere s, p, d, . . . indicano, come di solito, il valore di l, e l'indice della lettera dà il valore di j. Non si possono avere contemporaneamente piú di $2j + 1$ neutroni e altrettanti protoni in uno stato con valori dati di n, l, j.

Si è soliti scrivere le caratteristiche dello stato del nucleo in blocco (per una data configurazione) con una cifra che dà il valore di J, con l'indice + o— che indica la parità dello stato (quest'ultima è determinata nel modello a strati dalla parità della somma algebrica dei valori di l di tutti i nucleoni).

Dall'analisi dei dati sperimentali sulle proprietà dei nuclei risulta possibile stabilire un certo numero di leggi sulla disposizione dei livelli nucleari.

In primo luogo, risulta che l'energia dei livelli del nucleone cresce all'aumentare del momento angolare orbitale l. Questa regola è legata al fatto che all'aumentare di l cresce l'energia centrifuga della particella e, di conseguenza, diminuisce la sua energia di legame.

Inoltre, per un valore dato di l, il livello con $j = l + 1/2$ (corrispondente cioè ai vettori paralleli **l** e **s**) risulta piú basso del livello con $j = l - 1/2$. Questa regola è stata già ricordata sopra in relazione alle proprietà dell'accoppiamento spin-orbita del nucleone nel nucleo.

La regola seguente riguarda lo spin isotopico dei nuclei. Ricordiamo che la proiezione T_ζ dell'isospin è determinata dal peso e dal numero del nucleo (vedi (116,1)). Per un dato valore di T_ζ, il modulo dell'isospin può assumere valori qualsiasi che soddisfano la disuguaglianza $T \geqslant |T_\zeta|$. Lo stato fondamentale del nucleo ha di solito il minimo di questi valori ammissibili dell'isospin, cioè

$$T_{\text{fond}} = |T_\zeta| = \frac{1}{2}(N - Z). \qquad (118,7)$$

Questa regola è legata al carattere dell'interazione del neutrone con il protone, cioè al fatto che nel sistema np lo stato con isospin $T = 0$ (stato del deutone) ha un'energia di legame maggiore che non lo stato con $T = 1$ (vedi nota alla pag. 561).

Si possono formulare anche alcune regole relative agli spin degli stati fondamentali dei nuclei. Queste regole determinano in che

---

[1]) A differenza della convenzione seguita per i livelli elettronici dell'atomo secondo la quale il numero n prende i valori a partire da $l + 1$.

modo i momenti **j** dei singoli nucleoni si compongono nello spin totale del nucleo. Esse sono l'espressione della tendenza dei protoni e neutroni, che si trovano nel nucleo in stati uguali, ad « accoppiarsi » a due a due (*pp* e *nn*) con momenti mutuamente opposti (l'energia di legame di tali coppie è dell'ordine di 1-2 *MeV*).

Questo fenomeno, per esempio, ha come risultato che se il nucleo contiene un numero pari di protoni e un numero pari di neutroni (nuclei *pari-pari*) i momenti di tutti i nucleoni si compensano a coppie, cosicché il momento angolare totale del nucleo risulta zero.

Se il nucleo contiene un numero dispari di protoni o di neutroni, e se tutti i nucleoni, fuori degli strati completi, si trovano nello stesso stato, allora il momento totale del nucleo coincide di solito con il momento angolare di un solo nucleone, come se dopo tutti i possibili appaiamenti di protoni e di neutroni restasse in tutto un nucleone con momento angolare non compensato (mentre i momenti angolari totali degli strati occupati sono automaticamente uguali a zero).

Per i nuclei *dispari-dispari* (Z e N dispari) non esiste invece una regola sufficientemente generale che determini lo spin dello stato fondamentale.

L'esame delle modalità concrete con cui si riempiono gli strati nei nuclei richiederebbe un'analisi dettagliata dei dati sperimentali e esce dai limiti di questo libro. Qui ci limitiamo solo a qualche indicazione generale.

Studiando le proprietà degli atomi, abbiamo visto che gli stati elettronici negli atomi si possono dividere in gruppi tali che l'energia di legame dell'elettrone diminuisce sistematicamente ogni volta che si comincia a riempire un nuovo gruppo di stati. Una situazione analoga si verifica per i nuclei, e gli stati nucleonici si distribuiscono nei gruppi seguenti:

$1s_{1/2}$						2 nucleoni,
$1p_{3/2}$,	$1p_{1/2}$					6 nucleoni,
$1d_{5/2}$,	$1d_{3/2}$,	$2s_{1/2}$				12 nucleoni,
$1f_{7/2}$,	$2p_{3/2}$,	$1f_{5/2}$,	$2p_{1/2}$,	$1g_{9/2}$		30 nucleoni,
$2d_{5/2}$,	$1g_{7/2}$,	$1h_{11/2}$,	$2d_{3/2}$,	$3s_{1/2}$,		32 nucleoni,
$2f_{7/2}$,	$1h_{9/2}$,	$1i_{13/2}$,	$2f_{5/2}$,	$3p_{3/2}$,	$3p_{1/2}$	44 nucleoni. (118,8)

Per ogni gruppo è indicato il numero totale di protoni o neutroni che vi possono trovare posto. Conformemente a questi numeri, il riempimento di qualsiasi gruppo è terminato quando il numero totale di protoni Z o di neutroni N nel nucleo è uguale a uno dei numeri

seguenti:

$$2,\ 8,\ 20,\ 50,\ 82,\ 126.$$

Questi numeri sono detti *magici*[1]).

Particolarmente stabili sono i cosiddetti *nuclei doppiamente magici* in cui sia Z che N sono numeri magici. A confronto con i nuclei vicini, essi sono dotati di un'attitudine anomalmente piccola ad aggregarsi ancora un nucleone, e i loro primi stati eccitati sono anomalmente alti[2]).

I diversi stati di ciascuno dei gruppi (118,8) sono numerati in linea di massima nell'ordine del loro riempimento successivo nella serie dei nuclei. Ma, in realtà, irregolarità notevoli si presentano nelle modalità di questo riempimento. Inoltre, è da tener presente che nei nuclei pesanti (lontani dai nuclei magici) le distanze fra i diversi livelli possono risultare comparabili con l'« energia di appaiamento »; in queste condizioni il concetto stesso di stati individuali delle componenti della coppia perde notevolmente senso.

Accenniamo brevemente al calcolo del momento magnetico del nucleo nel modello a strati. Parlando del momento magnetico del nucleo sottintendiamo, naturalmente, il momento magnetico mediato rispetto al moto delle particelle nel nucleo. Questo momento magnetico medio $\bar{\mu}$ è diretto, evidentemente, come lo spin del nucleo $\mathbf{J}$ la cui direzione è l'unica direzione privilegiata nel nucleo; il suo operatore è quindi

$$\hat{\bar{\mu}} = \mu_0 g \hat{\mathbf{J}}, \tag{118,9}$$

dove μ_0 è il magnetone nucleare, e g il fattore giromagnetico. L'autovalore della proiezione di questo momento è $\bar{\mu}_z = \mu_0 g M_J$. Di solito (cfr. (111,1)) con momento magnetico μ del nucleo si intende semplicemente il valore massimo della sua proiezione, cioè $\mu = \mu_0 g J$; la notazione è la seguente

$$\hat{\bar{\mu}} = \mu \frac{\hat{\mathbf{J}}}{J}. \tag{118,10}$$

Al momento magnetico del nucleo contribuiscono solo i momenti magnetici dei nucleoni che si trovano al di fuori degli strati completi, poiché i momenti magnetici dei nucleoni negli strati completi si compensano mutuamente. Ad ogni nucleone nel nucleo è associato un momento magnetico composto di due parti: la parte di spin e (nel

---

[1]) Gli stati $1f_{7/2}$ con gli 8 posti disponibili sono talvolta considerati come gruppo a parte, in quanto anche il numero 28 gode, in certa misura, delle proprietà dei numeri magici.

[2]) Tali sono ${}^{4}_{2}He_2$, ${}^{16}_{8}O_8$, ${}^{40}_{20}Ca_{20}$, ${}^{208}_{82}Pb_{126}$; il nucleo ${}^{4}He$ è incapace ad aggregarsi ancora un nucleone.

caso del protone) la parte orbitale, è cioè rappresentato dalla somma

$$g_s\hat{\mathbf{s}} + g_l\hat{\mathbf{l}}.$$

(Omettiamo qui e nel seguito il fattore μ_0 supponendo, come di solito, che i momenti magnetici sono misurati in magnetoni nucleari). I rapporti giromagnetici di spin e orbitali sono: $g_l = 1$, $g_s = 5{,}585$ per il protone e $g_l = 0$, $g_s = -3{,}826$ per il neutrone.

Dopo aver mediato rispetto al suo moto nel nucleo il momento del nucleone magnetico diventa proporzionale a $\mathbf{j}$; scrivendolo nella forma $g_j\hat{\mathbf{j}}$, abbiamo

$$g_j\hat{\mathbf{j}} = g_s\overline{\hat{\mathbf{s}}} + g_l\overline{\hat{\mathbf{l}}} = \frac{1}{2}(g_l + g_s)\,\hat{\mathbf{j}} + \frac{1}{2}(g_l - g_s)\,\overline{(\hat{\mathbf{l}} - \hat{\mathbf{s}})}.$$

Moltiplicando questa uguaglianza dall'una e dall'altra parte per $\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}}$ e passando agli autovalori, otteniamo

$$g_j j\,(j+1) = \frac{1}{2}(g_l + g_s)\,j\,(j+1) + \frac{1}{2}(g_l - g_s)\,[l\,(l+1) - s\,(s+1)],$$

ponendovi $s = 1/2$, $j = 1 \pm 1/2$, troviamo che

$$g_j = g_l \pm \frac{g_s - g_l}{2l+1} \quad \text{per} \quad j = l \pm 1/2. \tag{118,11}$$

Tenendo conto dei valori dei fattori giromagnetici riportati sopra, otteniamo per il momento magnetico del protone $\mu_p = g_j j$:

$$\begin{aligned} \mu_p &= \left(1 - \frac{2{,}29}{j+1}\right) j \quad \text{per} \quad j = l - 1/2, \\ \mu_p &= j + 2{,}29 \qquad\qquad \text{per} \quad j = l + 1/2 \end{aligned} \tag{118,12}$$

e per il momento magnetico del neutrone

$$\begin{aligned} \mu_n &= \frac{1{,}91}{j+1}\, j \quad \text{per} \quad j = l - 1/2, \\ \mu_n &= -1{,}91 \quad \text{per} \quad j = l + 1/2 \end{aligned} \tag{118,13}$$

(*T. Schmidt*, 1937).

Se resta un solo nucleone al di fuori degli strati completi, le formule (118,12) o (118,13) danno direttamente il momento magnetico del nucleo. Nel caso di due nucleoni la composizione dei loro momenti magnetici viene fatta in modo elementare (vedi problema 1). Se si ha un numero piú grande di nucleoni, si deve mediare il momento magnetico con l'ausilio della funzione d'onda del sistema, costruita in modo appropriato mediante le funzioni d'onda dei singoli nucleoni. L'assegnazione della configurazione nucleonica e dello stato del nucleo in blocco permette di eseguire questa media in modo univoco nei casi in cui alla configurazione data può corri-

spondere in tutto un solo stato del sistema con J e T dati (vedi, per esempio, problema 3); in caso contrario, lo stato del nucleo è una miscela di piú stati indipendenti (con J, T uguali) e, in generale, i coefficienti della combinazione lineare che definisce la funzione d'onda del nucleo restano incogniti[1]).

Indichiamo infine che la presenza dell'accoppiamento spin-orbita dei nucleoni nel nucleo fa sí che i protoni nel nucleo acquistano un certo momento magnetico supplementare (rispetto alla (118,9)) (*M. Göppert-Mayer*, *J. H. Jensen*, 1952). Questo perché data la dipendenza esplicita dell'operatore di interazione dalla velocità della particella, il passaggio al caso in cui si ha un campo esterno si effettua sostituendo l'operatore della quantità di moto come segue: $\hat{\mathbf{p}} \to \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}$. Facendo questa sostituzione nella (118,3) e usando l'espressione (111,7) del potenziale vettore troviamo che nell'hamiltoniano del protone compare un termine supplementare

$$\hat{\varphi}(r) = \frac{e}{cm_p}[\mathbf{nA}]\hat{\mathbf{s}} = f(r)\frac{e}{2c\hbar}[\mathbf{r}[\mathbf{Hr}]]\hat{\mathbf{s}} = f(r)\frac{e}{2c\hbar}[\mathbf{r}[\hat{\mathbf{s}}\mathbf{r}]]\mathbf{H}.$$

Tale termine equivale alla comparsa di un momento magnetico addizionale con operatore

$$\hat{\mu}_{\text{sup}} = -\frac{e}{2c\hbar}f(r)[\mathbf{r}[\hat{\mathbf{s}}\mathbf{r}]] = -\frac{e}{2c\hbar}r^2 f(r)\{\hat{\mathbf{s}} - (\hat{\mathbf{s}}\mathbf{n})\mathbf{n}\}. \qquad (118,14)$$

PROBLEMI

1. Determinare il momento magnetico di un sistema di due nucleoni (con momento meccanico totale $\mathbf{J} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$) esprimendolo in funzione dei momenti magnetici μ_1 e μ_2 di ciascuno dei nucleoni.

Soluzione. In modo analogo alla deduzione della formula (118,11), otteniamo

$$\frac{\mu}{J} = \frac{1}{2}\left(\frac{\mu_1}{j_1} + \frac{\mu_2}{j_2}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{\mu_1}{j_1} - \frac{\mu_2}{j_2}\right)\frac{(j_1 - j_2)(j_1 + j_2 + 1)}{J(J+1)}.$$

2. Trovare gli stati possibili di un sistema di tre nucleoni con momenti $j = 3/2$ (e con numeri quantici principali uguali).

Soluzione. Procediamo analogamente a come è stato fatto nel § 67 per trovare gli stati possibili di un sistema di elettroni equivalenti. Ogni nucleone può venir a trovarsi in uno degli otto stati con le coppie di valori seguenti (m_j, τ_ζ):

$$(3/2,\ 1/2)\quad (1/2,\ 1/2),\quad (-1/2,\ 1/2),\quad (-3/2,\ 1/2),$$
$$(3/2,\ -1/2),\ (1/2,\ -1/2),\ (-1/2,\ -1/2),\ (-3/2,\ -1/2).$$

Combinando i tre stati diversi, troviamo le seguenti coppie di valori (M_J, T_ζ) per il sistema di tre nucleoni:

$$(7/2,\ 1/2),\ 2\,(5/2,\ 1/2),\ (3/2,\ 3/2),\ 4\,(3/2,\ 1/2),\ (1/2,\ 3/2),\ 5\,(1/2,\ 1/2)$$

[1]) Notiamo, però, che lo schema « ad una sola particella » per il calcolo dei momenti magnetici dei nuclei risulta di fatto poco preciso. Le coppie di valori (118,12) e (118,13) sono piuttosto il limite superiore e inferiore, anziché i valori esatti dei momenti.

(la cifra davanti alla parentesi indica il numero di stati corrispondenti; si possono omettere gli stati con valori negativi di M_J, T_ζ). A queste coppie corrispondono gli stati del sistema con i valori seguenti dei numeri (J, T):

$$(7/2,\ 1/2),\ (5/2,\ 1/2),\ (3/2,\ 3/2),\ (3/2,\ 1/2),\ (1/2,\ 1/2).$$

3. Determinare il momento magnetico dello stato fondamentale della configurazione di due neutroni e di un protone negli stati $p_{3/2}$ (con n uguali) tenendo conto dell'invarianza isotopica[1]).

Soluzione. Lo stato fondamentale di tale configurazione ha $J = 3/2$, e secondo la regola data nel testo, il suo isospin ha il valore minimo possibile $T = |T_\zeta| = 1/2$.

Determiniamo la funzione d'onda del sistema corrispondente al valore massimo possibile $M_J = 3/2$. Questo valore di M_J può essere realizzato (tenendo conto delle richieste del principio di Pauli per due nucleoni uguali) dalle terne di valori seguenti di m_j per i nucleoni p, n, n, rispettivamente:

$$(3/2,\ 3/2,\ -3/2),\ (3/2,\ 1/2,\ -1/2),\ (1/2,\ 3/2,\ -1/2),\ (-1/2,\ 3/2,\ 1/2).$$

Quindi la funzione d'onda cercata $\psi_{TT_\zeta}^{JM_J}$ è una combinazione lineare della forma

$$\Psi_{1/2\,-1/2}^{3/2\ \ 3/2} = a\,[\psi_{1/2}^{3/2}\psi_{-1/2}^{3/2}\psi_{-1/2}^{-3/2}] + b\,[\psi_{1/2}^{3/2}\psi_{-1/2}^{1/2}\psi_{-1/2}^{-1/2}[+ \\ + c\,[\psi_{-1/2}^{3/2}\psi_{1/2}^{1/2}\psi_{-1/2}^{-1/2}] + d\,[\psi_{-1/2}^{3/2}\psi_{-1/2}^{1/2}\psi_{1/2}^{-1/2}], \qquad (1)$$

dove $[\ldots]$ è un prodotto antisimmetrico normalizzato (cioè un determinante della forma (61,5)) delle funzioni d'onda $\psi_{\tau_\zeta}^{m_j}$ dei singoli nucleoni.

La funzione (1) deve annullarsi sotto l'azione degli operatori

$$\hat{T}_- = \sum_{i=1}^{3} \hat{\tau}_-^{(i)} \quad \text{e} \quad \hat{J}_+ = \sum_{i=1}^{3} \hat{j}_+^{(i)}$$

(vedi problema del § 67). Gli operatori $\hat{\tau}_-^{(i)}$ trasformano la funzione protonica dell'i-esimo nucleone in funzione neutronica (e annullano quella neutronica). È facile vedere perciò che l'operatore $\hat{T}_-$ trasforma il primo termine della (1) in un determinante con due righe uguali, cioè l'annulla, mentre i determinanti dei tre altri termini diventano identici; otteniamo quindi la condizione

$$b + c + d = 0.$$

Inoltre, per un singolo nucleone con momento $j = 3/2$ e con diversi valori di m_j abbiamo (secondo la (27,12))

$$\hat{j}_+\psi^{3/2} = 0, \quad \hat{j}_+\psi^{3/2} = \sqrt{3}\,\psi^{3/2}, \quad \hat{j}_+\psi^{-1/2} = 2\psi^{1/2}, \quad \hat{j}_+\psi^{-3/2} = \sqrt{3}\,\psi^{-1/2}.$$

È facile vedere da qui che agendo con l'operatore $\hat{J}_+$ sulla funzione (1) si ottiene

$$\hat{J}_+\Psi_{1/2\,-1/2}^{3/2\ \ 3/2} = \sqrt{3}\,(a+b-c)\,[\psi_{1/2}^{3/2}\psi_{-1/2}^{3/2}\psi_{-1/2}^{-1/2}] + 2\,(c-d)\,[\psi_{-1/2}^{3/2}\psi_{1/2}^{1/2}\psi_{-1/2}^{1/2}]$$

(il cambiamento del segno di alcuni termini è dovuto alla permutazione delle righe del determinante). Perché questa espressione sia zero deve essere

$$a + b - c = 0, \qquad c - d = 0.$$

---

[1]) Tale configurazione (oltre allo strato occupato $(1s_{1/2})^4$) si presenta nel nucleo ^{7}Li.

Insieme alla condizione di normalizzazione della funzione (1) le relazioni ottenute danno

$$a=\frac{3}{\sqrt{15}}, \qquad b=-\frac{2}{\sqrt{15}}, \qquad c=d=\frac{1}{\sqrt{15}}.$$

Tenendo presente che il valore medio della proiezione del momento magnetico del protone (o del neutrone) nello stato con un dato m_j è $\mu_p m_j/j$ (o $\mu_n m_j/j$), troviamo che il valore medio del momento del sistema calcolato mediante la funzione d'onda (1) è

$$\mu=\overline{\mu_z}=\frac{9}{15}\mu_p+\frac{4}{15}\mu_p+\frac{1}{15}\left(\frac{1}{3}\mu_p+\frac{2}{3}\mu_n\right)+\frac{1}{15}\left(-\frac{1}{3}\mu_p+\frac{4}{3}\mu_n\right)=$$

$$=\frac{1}{15}(13\mu_p+2\mu_n).$$

Applicando le formule (118,12) e (118,13), troviamo che per un nucleone nello stato $p_{3/2}$: $\mu_n = -1{,}91$, $\mu_p = 3{,}79$. Il risultato finale è $\mu = 3{,}03$.

4. Determinare il momento magnetico di un nucleo in cui tutti i nucleoni fuori dagli strati completi si trovano in uno stesso stato, essendo il numero di protoni uguale a quello di neutroni.

Soluzione. Poiché per $N = Z$ la proiezione dell'isospin è $T_\zeta = 0$, gli elementi di matrice diagonali esistono solo per la parte isoscalare dell'operatore

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}=\sum_n g_n\hat{\mathbf{j}}_n+\sum_p g_p\hat{\mathbf{j}}_p$$

(vedi fine del § 116). Mettendo in evidenza questa parte in accordo con la formula (116,5), troviamo che essa è uguale a

$$\frac{1}{2}(g_n+g_p)\sum_{n,p}\hat{\mathbf{j}}=\frac{1}{2}(g_n+g_p)\hat{\mathbf{J}}.$$

Quindi il momento magnetico medio totale del nucleo è $\frac{1}{2}(g_n + g_p)J$.

5. Calcolare il momento magnetico addizionale di un nucleone con momento meccanico j esprimendolo mediante la separazione spin-orbitale (118,6) (*M. Göppert-Mayer, J. H. Jensen*, 1952).

Soluzione. La media della parte angolare dell'operatore (118,14) (l'espressione fra le parentesi graffe nella (118,14) che indichiamo con $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$) viene eseguita secondo la formula ottenuta nel problema del § 29 e dà

$$\overline{\hat{\boldsymbol{\sigma}}}\equiv\overline{\hat{\mathbf{s}}-(\hat{\mathbf{s}}\mathbf{n})\,\mathbf{n}}=\frac{2}{3}\hat{\mathbf{s}}+\frac{(\hat{\mathbf{s}}\,\hat{\mathbf{l}})\,\hat{\mathbf{l}}+\hat{\mathbf{l}}\,(\hat{\mathbf{s}}\,\hat{\mathbf{l}})-\frac{2}{3}l(l+1)\,\hat{\mathbf{s}}}{(2l-1)(2l+3)}. \tag{2}$$

D'altra parte, dopo la media totale rispetto al moto del nucleone il valore medio di $\boldsymbol{\sigma}$ può essere diretto solo secondo $\mathbf{j}$, cioè $\overline{\hat{\boldsymbol{\sigma}}} = a\hat{\mathbf{j}}$; da qui $a = (\overline{\hat{\boldsymbol{\sigma}}}\mathbf{j})/\hat{\mathbf{j}}^2$. Proiettando il vettore (2) su $\mathbf{j}$ (è da tener presente che l'operatore $\hat{\mathbf{j}}$ commuta con $(\hat{\mathbf{l}}\,\hat{\mathbf{s}})$) e passando agli autovalori delle grandezze $\mathbf{ls}$, $\mathbf{l}^2$, ecc., otteniamo dopo un calcolo assai semplice, la seguente espressione per il momento magnetico addizionale del nucleone (in magnetoni nucleari):

$$\mu_{\sup}=\mp\overline{f(r)}\,\frac{m_pR^2}{\hbar^2}\,\frac{2j+1}{4(j+1)} \quad \text{per} \quad j=l\pm 1/2 \tag{3}$$

(m_p è la massa del nucleone; R il raggio del nucleo; nella media di $r^2 f$ il fattore r^2 è stato sostituito con R^2, poiché $f(r)$ decresce rapidamente verso l'interno del nucleo). Il valore medio $\bar{f}$ nella (3) può essere espresso per il tramite della separazione spinorbita secondo la (118,6).

§ 119. *Nuclei non sferici*

Un sistema di particelle che si muovono in un campo a simmetria sferica non può avere uno spettro energetico rotazionale; nella meccanica quantistica, il concetto di rotazione per un tale sistema non ha assolutamente alcun senso. Questo riguarda anche il modello a strati del nucleo con campo autocompatibile a simmetria sferica, che abbiamo considerato nel paragrafo precedente.

La divisione dell'energia di un sistema in una parte interna e in una rotazionale non ha un significato preciso nella meccanica quantistica. Essa può avere solo un carattere approssimato ed è possibile nei casi in cui, per ragioni fisiche diverse, la considerazione del sistema come un insieme di particelle moventisi in un campo dato, che non gode di simmetria sferica, dà una buona approssimazione. La struttura rotazionale dei livelli compare allora come risultato del fatto che si tiene conto della possibilità della rotazione del campo considerato rispetto ad un sistema di coordinate fisso. Abbiamo già incontrato un caso simile, per esempio, nelle molecole i cui termini elettronici si possono determinare come livelli energetici di un sistema di elettroni che si muovono nel campo dato dei nuclei fissi.

L'esperienza mostra che la maggior parte dei nuclei non possiede effettivamente una struttura rotazionale. Questo significa che il campo autocompatibile a simmetria sferica è una buona approssimazione per questi nuclei, cioè che i nuclei (a meno delle fluttuazioni quantistiche) sono sferici.

Esiste, però, una categoria di nuclei dotati di spettro energetico di tipo rotazionale (tali sono i nuclei con peso atomico all'incirca negli intervalli $150 < A < 190$ e $A > 220$). Questa loro proprietà significa che l'approssimazione del campo autocompatibile a simmetria sferica è in questo caso inaccettabile. Per essi si deve, in linea di principio, cercare il campo autocompatibile senza ipotesi preliminari sul carattere della sua simmetria in modo che anche la forma del nucleo possa essere determinata in maniera « autocompatibile ». L'esperienza mostra che il modello valido per i nuclei di questa categoria è un campo autocompatibile avente un asse di simmetria e un piano di simmetria perpendicolare a questo asse (avente cioè la simmetria di un'ellissoide di rotazione). Il concetto di nuclei non sferici è stato sviluppato in modo completo nei lavori di *A. Bohr* e *B. R. Mottelson* (1952-1953).

Sottolineiamo che abbiamo a che fare con due categorie qualitativamente distinte di nuclei. Questo si esprime fra l'altro nel fatto

che i nuclei risultano o sferici o non sferici con un « grado di non sfericità » tutt'altro che trascurabile.

La comparsa della non sfericità è favorita dalla presenza nel nucleo di strati incompleti; allora un ruolo essenziale è assunto, probabilmente, anche dal fenomeno di accoppiamento dei nucleoni. Viceversa, la completezza degli strati favorisce la sfericità del nucleo. Il nucleo doppiamente magico $^{208}_{82}Pb$ è in questo senso caratteristico; grazie alla completezza ben netta della sua configurazione nucleonica, questo nucleo (cosí come i suoi vicini) è sferico, il che implica la comparsa di una discontinuità nella serie dei nuclei pesanti non sferici.

I livelli energetici di un nucleo non sferico sono rappresentati dalla somma di due parti: i livelli del nucleo « immobile » e l'energia della sua rotazione in blocco. Gli intervalli della struttura rotazionale dei livelli risultano allora piccoli rispetto alle distanze fra i livelli del nucleo « immobile ».

La classificazione dei livelli di un nucleo non sferico è, sotto molti aspetti, analoga alla classificazione dei livelli di una molecola biatomica (costituita da atomi identici), in quanto la simmetria del campo in cui si muovono le particelle (nucleoni ed elettroni) è in entrambi i casi uguale. Questo ci consentirà di usare direttamente qualche risultato del capitolo XI[1]).

Soffermiamoci dapprima sulla classificazione degli stati di un « nucleo immobile ». In un campo a simmetria assiale si conserva solo la proiezione del momento angolare sull'asse di simmetria. Quindi ogni stato del nucleo è caratterizzato prima di tutto dalla proiezione Ω del suo momento angolare totale[2]) che puo assumere valori sia interi che seminteri. Secondo il comportamento della funzione d'onda nel cambiamento del segno delle coordinate di tutti i nucleoni (rispetto al centro del nucleo), i livelli si dividono in livelli pari (g) e dispari (u).

Inoltre, per $\Omega = 0$ si distinguono ancora stati positivi e stati negativi a seconda del comportamento della funzione d'onda nelle riflessioni in un piano passante per l'asse del nucleo (vedi § 78).

Gli stati fondamentali dei nuclei non sferici pari-pari sono gli stati 0_g^+ (la cifra indica il valore di Ω) corrispondenti a momento

---

[1]) Sottolineiamo che si tratta di un'analogia con la classificazione dei livelli della molecola biatomica, e non della trottola simmetrica. Per un sistema di particelle in moto in un campo a simmetria assiale il concetto di rotazione attorno all'asse del campo non ha senso, cosí come non ha senso il concetto di rotazione attorno a un asse qualsiasi per un sistema nel campo a simmetria centrale.

[1]) Per definizione, $\Omega \geqslant 0$ (cosí come nelle molecole biatomiche è positivo il numero quantico Λ). Ricordiamo che i valori negativi del numero Ω nel caso delle molecole biatomiche erano dovute al fatto che Ω era definito come la somma $\Lambda + \Sigma$, dove Σ poteva essere (a seconda delle direzioni relative del momento angolare orbitale e dello spin) sia positivo che negativo.

angolare zero e a simmetria massima della funzione d'onda; questa circostanza è il risultato dell'appaiamento di tutti i neutroni e di tutti i protoni. Se invece il nucleo contiene un numero dispari di protoni o di neutroni, si può allora considerare lo stato di nucleone « dispari » nel campo autocompatibile del « nocciolo » pari-pari del nucleo.

Allora il valore di Ω è determinato dalla proiezione ω del momento angolare di questo nucleone. Analogamente, in un nucleo dispari-dispari il valore di Ω è dato dalla somma delle proiezioni dei momenti angolari del neutrone dispari e del protone dispari ($\Omega = | \omega_p \pm \omega_n |$).

È da sottolineare a questo punto che non si può parlare di valori determinati delle proiezioni del momento angolare orbitale e dello spin del nucleone. Il fatto è che, benché l'accoppiamento spin-orbita del nucleone sia piccolo rispetto all'energia della sua interazione con il campo autocompatibile del nocciolo del nucleo, esso non è però piccolo rispetto alle distanze fra i livelli energetici contigui del nucleone in questo campo; ed è appunto quest'ultima condizione che sarebbe necessaria, tra l'altro, per l'applicabilità della teoria delle perturbazioni che consentirebbe di considerare, con buona approssimazione, il momento angolare orbitale e lo spin del nucleone separatamente[1]).

Passiamo alla struttura rotazionale dei livelli di un nucleo non sferico. Gli intervalli di questa struttura sono piccoli rispetto all'interazione spin-orbita dei nucleoni nel nucleo; tale situazione corrisponde al caso *a* della teoria delle molecole biatomiche (§ 83).

È ovvio che il momento angolare totale del nucleo rotante **J** si conserva. Per un dato Ω la sua grandezza J prende valori a partire da Ω:

$$J = \Omega, \quad \Omega + 1, \quad \Omega + 2, \quad \ldots \tag{119,1}$$

(vedi la (83,2)). Una limitazione supplementare ai valori possibili di J si ha per i nuclei con $\Omega = 0$: negli stati 0_g^+ e 0_u^- il numero J assume solo valori pari, e negli stati 0_g^- e 0_u^+ solo valori dispari (vedi § 86). In particolare, nei livelli rotazionali del termine fondamentale dei nuclei pari-pari (0_g^+) il numero J prende i valori 0, 2, 4, . . .

L'energia rotazionale del nucleo è data dalla formula

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} J (J + 1), \tag{119.2}$$

dove I è il momento di inerzia del nucleo (rispetto ad un asse perpendicolare al suo asse di simmetria); questa formula corrisponde ad un'espressione analoga della teoria delle molecole biatomiche (il

[1]) Cionondimeno, nei nuclei sferici è risultato possibile determinare la grandezza l in seguito all'applicazione simultanea della conservazione della parità e del momento angolare.

termine dipendente da J nella (83,6.)) Al livello piú basso corrisponde il valore minimo possibile di J, cioè $J = \Omega$.

Secondo la (119,2), la struttura rotazionale dei livelli è caratterizzata da determinate regole sugli intervalli, che non dipendono (per un dato Ω) dalle altre caratteristiche del livello. Cosí, i componenti della struttura rotazionale del termine fondamentale del nucleo pari-pari (con $J = 2, 4, 6, 8, \ldots$) si trovano a distanze dal livello piú basso ($J = 0$) che stanno nei rapporti 1:3, 3:7:12...

La formula (119,2) è però insufficiente per gli stati con $\Omega = 1/2$ che si possono presentare per i nuclei con numero dispari di nucleoni. In questo caso compare un contributo all'energia, comparabile con la (119,2), dovuto all'interazione del nucleone dispari con il campo centrifugo del nucleo rotante. La sua dipendenza da J si può trovare nel modo seguente.

Come è noto dalla meccanica (vedi vol. I, *Meccanica*, § 39), l'energia di una particella in un sistema di coordinate rotante contiene un termine addizionale uguale al prodotto della velocità angolare della rotazione per il momento angolare della particella. Il termine corrispondente nell'hamiltoniano del nucleo si può rappresentare nella forma $2b\hat{\mathbf{K}}\hat{\boldsymbol{\sigma}}$, dove b è una costante; $\hat{\mathbf{K}}$ il momento rotazionale del nocciolo del nucleo (nucleo senza l'ultimo nucleone), e $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ il momento angolare del nucleone; quest'ultimo deve essere inteso qui in senso puramente formale (in realtà un vettore momento del nucleone nel campo assiale del nucleo non esiste) come operatore analogo all'operatore dello spin 1/2 che dà le transizioni fra gli stati con valori della proiezione del momento angolare $\pm 1/2$, in accordo con il valore $\Omega = 1/2$[1]). Poiché $\mathbf{K} = \mathbf{J} - \boldsymbol{\sigma}$, gli autovalori di questo operatore sono

$$2b\mathbf{K}\boldsymbol{\sigma} = b\left[J(J+1) - K(K+1) - \frac{3}{4}\right].$$

Aggiungendovi per comodità la costante $b/2$ non dipendente da J, troviamo che questa grandezza è uguale a $\pm b\,(J + 1/2)$ per $J = K \pm 1/2$.

Si può scrivere questa espressione nella forma $(-1)^{J-1/2}b\,(J + 1/2)$ tenendo presente che il momento angolare K del nocciolo (che è un nucleo pari-pari) è un numero pari. In tal modo, otteniamo infine

---

[1]) La particolarità del caso $\Omega = 1/2$ consiste precisamente nell'esistenza di elementi di matrice della perturbazione dell'energia per transizioni fra stati che si distinguono solo per il segno della proiezione del momento e che si riferiscono quindi a una stessa energia. Questo implica uno spostamento dell'energia già nel primo ordine della teoria delle perturbazioni.

Il fenomeno considerato è analogo allo sdoppiamento Λ dei livelli di una molecola biatomica con $\Omega = 1/2$ (§ 88).

l'espressione seguente per l'energia rotazionale di un nucleo con $\Omega = 1/2$:

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) + (-1)^{J-1/2} b(J+1/2) \qquad (119,3)$$

(*A. Bohr*, *B. Mottelson*, 1953). Notiamo che se la costante b è positiva e sufficientemente grande, il livello con $J = 3/2$ può venire a trovarsi al di sotto del livello con $J = 1/2$, vale a dire che l'ordine normale dei livelli rotazionali, per cui il livello piú basso corrisponde al valore minimo possibile di $\mathbf{J}$, può risultare alterato.

Il momento di inerzia di un nucleo non sferico non può essere calcolato come momento di inerzia di un solido con una data forma. Tale calcolo sarebbe possibile se si potessero considerare i nucleoni che si muovono nel campo autocompatibile del nucleo come non interagenti direttamente fra di loro. In realtà, il fenomeno di accoppiamento comporta una diminuzione del momento di inerzia rispetto al valore corrispondente a un corpo rigido.

Il momento magnetico $\boldsymbol{\mu}$ di un nucleo non sferico è costituito dal momento magnetico del nucleo « fisso » e dal momento legato alla rotazione del nucleo. Il primo è diretto (dopo che si è mediato rispetto al moto dei nucleoni nel nucleo) lungo l'asse del nucleo; indicando con μ' il modulo di questo momento e con $\mathbf{n}$ il vettore unità lungo l'asse del nucleo, lo possiamo scrivere nella forma $\mu'\mathbf{n}$. Il momento magnetico legato alla rotazione è diretto invece (sempre dopo aver mediato) come il vettore $\mathbf{J} - \Omega\mathbf{n}$ che è il momento angolare meccanico totale del nucleo meno il momento dei nucleoni nel « nucleo immobile »[1]). In tal modo,

$$\boldsymbol{\mu} = \mu'\mathbf{n} + g_r(\mathbf{J} - \Omega\mathbf{n}). \qquad (119,4)$$

Qui g_r è il fattore giromagnetico rotazionale del nucleo. Poiché solo i protoni contribuiscono al momento magnetico nella rotazione, allora

$$g_r = \frac{I_p}{I_p + I_n}, \qquad (119,5)$$

dove I_n e I_p sono la parte neutronica e la parte protonica del momento di inerzia del nucleo (per un sistema di soli protoni si avrebbe semplicemente $g_r = 1$). Il rapporto (119,5) non coincide, in generale, con il rapporto Z/A del numero di protoni alla massa totale del nucleo.

Dopo aver mediato rispetto alla rotazione del nucleo il momento magnetico è diretto come il vettore conservativo $\mathbf{J}$:

$$\bar{\hat{\boldsymbol{\mu}}} = \frac{\mu}{J}\hat{\mathbf{J}} = (\mu' - \Omega g_r)\bar{\mathbf{n}} + g_r\hat{\mathbf{J}}.$$

[1]) Questa forma può essere usata solo per $\Omega \neq 1/2$ (vedi problema 2).

Moltiplichiamo ora questa uguaglianza dall'una e dall'altra parte per $\hat{\mathbf{J}}$ e passiamo agli autovalori. Nello stato fondamentale del nucleo si ha $\Omega = J$, e troviamo in definitiva

$$\mu = (\mu' + g_r)\frac{J}{J+1}. \qquad (119,6)$$

PROBLEMI

1. Esprimere il momento di quadrupolo Q di un nucleo rotante in funzione del momento di quadrupolo Q_0 rispetto agli assi solidali con il nucleo (*A. Bohr*, 1951).

Soluzione. L'operatore del tensore del momento di quadrupolo del nucleo rotante si esprime in funzione di Q_0 come segue

$$Q_{ik} = \frac{3}{2} Q_0 \left(n_i n_k - \frac{1}{3}\delta_{ik} \right);$$

si tratta di un tensore simmetrico con traccia nulla formato dalle componenti del vettore unitario $\mathbf{n}$ lungo l'asse del nucleo e con $Q_{zz} = Q_0$. La media rispetto allo stato rotazionale del nucleo va fatta in modo analogo a quello impiegato nella risoluzione del problema del § 29 (con la sola differenza che $n_i\hat{J}_i = \Omega$, e non zero) e porta a un'espressione della forma (75,2) con

$$Q = Q_0 \frac{3\Omega^2 - J(J+1)}{(2J+3)(J+1)}.$$

Per lo stato fondamentale del nucleo con $\Omega = J$ otteniamo

$$Q = Q_0 \frac{(2J-1)J}{(2J+3)(J+1)}.$$

Al crescere di J il rapporto Q/Q_0 tende a 1, ma abbastanza lentamente.

2. Determinare il momento magnetico nello stato fondamentale del nucleo con $\Omega = 1/2$.

Soluzione. In questo caso, l'operatore del momento magnetico può essere scritto mediante l'operatore $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ introdotto nel testo nella forma

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = 2\mu'\hat{\boldsymbol{\sigma}} + g_r\hat{\mathbf{K}}, \qquad \hat{\mathbf{K}} = \hat{\mathbf{J}} - \hat{\boldsymbol{\sigma}}.$$

I calcoli successivi sono analoghi a quelli eseguiti nel testo. Se allo stato fondamentale del nucleo corrisponde il valore $J = 1/2$ (allora il numero $K = J - 1/2 = 0$), si ottiene $\mu = \mu'$. Se invece nello stato fondamentale si ha $J = 3/2$ (allora $K = J + 1/2 = 2$), allora $\mu = \frac{9}{5} g_r - \frac{3}{5}\mu'$.

3. Determinare le energie di alcuni dei primi livelli della struttura rotazionale dello stato fondamentale di un nucleo pari-pari avente la simmetria di un ellissoide triassiale.

Soluzione. Allo stato fondamentale del nucleo pari-pari corrisponde la funzione d'onda piú simmetrica del nucleo « immobile », cioè una funzione la cui simmetria corrisponde alla rappresentazione A del gruppo D_2. Quindi ci sono in tutto $J/2 + 1$ (per J pari) o $(J-1)/2$ (per J dispari) diversi livelli per un dato valore di J. Per $J = 2$ essi sono determinati dalla formula (7) ricavata nei problemi del § 103, e per $J = 3$ dalla formula (8).

§ 120. *Spostamento isotopico*

Le proprietà specifiche del nucleo (massa finita, dimensioni spin) che lo distinguono dal centro puntiforme immobile del campo coulombiano esercitano una certa influenza sui livelli elettronici dell'energia dell'atomo.

Uno degli effetti di questo genere è il cosiddetto *spostamento isotopico* dei livelli, vale a dire la variazione dell'energia del livello nel passaggio da un isotopo di un dato elemento a un altro. Ma, di fatto, non è la variazione dell'energia di un livello a presentare un interesse, bensí quella della differenza di due livelli, osservata sotto forma di una riga spettrale. Per questa ragione, occorre di fatto considerare non l'energia di tutto lo strato elettronico dell'atomo in totale, ma solo quella «associata» all'elettrone che partecipa alla transizione spettrale considerata.

Negli atomi leggeri la causa principale dello spostamento isotopico è il valore finito della massa del nucleo. Se si tiene conto del movimento del nucleo, nell'hamiltoniano dell'atomo compare il termine

$$\frac{1}{2M}\Big(\sum_i \hat{\mathbf{p}}_i\Big)^2,$$

dove M è la massa del nucleo, e $\mathbf{p}_i$ sono le quantità di moto degli elettroni[1]). Di conseguenza, lo spostamento isotopico dovuto a questo effetto si trova come il valore medio

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{M_1}-\frac{1}{M_2}\right)\overline{\Big(\sum_i \mathbf{p}_i\Big)^2}, \tag{120,1}$$

calcolato rispetto alla funzione d'onda dello stato dell'atomo in esame (M_1 ed M_2 sono le masse dei nuclei degli isotopi).

Negli atomi pesanti, il contributo principale allo spostamento isotopico proviene dal fatto che il nucleo è esteso. Questo effetto è praticamente osservabile solo per i livelli di un elettrone esterno che si trova nello stato s, poiché la funzione d'onda dello stato s (a differenza delle funzioni d'onda degli stati con $l \neq 0$) non si annulla per $r \to 0$, e la probabilità di trovare l'elettrone nel « volume del nucleo » è quindi relativamente grande. Calcoliamo lo spostamento isotopico per questo caso[2]).

---

[1]) Nel sistema del centro di massa dell'atomo la somma delle quantità di moto del nucleo e degli elettroni è nulla: $\mathbf{p}_{\text{nuc}} + \sum \mathbf{p}_i = 0$. Quindi la loro energia cinetica totale è

$$\frac{\mathbf{p}_{\text{nuc}}^2}{2M}+\frac{1}{2m}\sum_i \mathbf{p}_i^2=\frac{1}{2M}\Big(\sum_i \mathbf{p}_i\Big)^2+\frac{1}{2m}\sum \mathbf{p}_i^2.$$

[2]) Il calcolo che segue e che non tiene conto degli effetti relativistici nel movimento dell'elettrone vicino al nucleo è valido se è soddisfatta la condizione $Ze^2/\hbar c \ll 1$.

Sia $\varphi(r)$ il potenziale elettrostatico reale del campo del nucleo, che differisce dal potenziale Ze/r del campo coulombiano della carica puntiforme Ze. Allora la variazione dell'energia dell'elettrone rispetto al suo valore nel campo puramente coulombiano Ze/r è data dall'integrale

$$\Delta E = -e \int \left(\varphi - \frac{Ze}{r}\right) \psi^2(r)\, dV, \qquad (120,2)$$

dove $\psi(r)$ è la funzione d'onda dell'elettrone (nello stato s questa funzione gode di simmetria sferica ed è reale). Benché l'integrazione sia estesa qui formalmente a tutto lo spazio, la differenza $\varphi - Ze/r$ che figura nell'espressione integranda è diversa da zero solo all'interno del volume del nucleo. D'altra parte, la funzione d'onda dello stato s tende, per $r \to 0$, a un limite costante (vedi § 32), e questo valore costante si ottiene praticamente già ai limiti del nucleo. Si può quindi portare ψ^2 fuori dell'integrale, sostituendo $\psi(r)$ con il suo valore in $r = 0$, calcolato per il campo coulombiano della carica puntiforme.

Per trasformare ulteriormente l'integrale, usiamo l'identità $\Delta r^2 = 6$ e riscriviamo la (120,2) nella forma

$$\Delta E = -\frac{1}{6} e\psi^2(0) \int \left(\varphi - \frac{Ze}{r}\right) \Delta r^2 \cdot dV = -\frac{1}{6} e\psi^2(0) \int r^2 \Delta \left(\varphi - \frac{Ze}{r}\right) dV$$

(nella trasformazione dell'integrale di volume è stato preso in considerazione che l'integrale sulla superficie all'infinito è zero). Ma $\Delta \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r})$, e $r^2\delta(\mathbf{r}) = 0$ per tutte le r. Secondo l'equazione elettrostatica di Poisson $\Delta\varphi = -4\pi\rho$, dove ρ è nel dato caso la densità di distribuzione della carica elettrica nel nucleo. Otteniamo alla fine il risultato seguente

$$\Delta E = \frac{2\pi}{3} \psi^2(0)\, Ze^2 \overline{r^2}, \qquad (120,3)$$

dove

$$\overline{r^2} = \frac{1}{Ze} \int \rho r^2\, dV$$

è il valore quadratico medio del raggio protonico del nucleo (con una distribuzione omogenea dei protoni nel nucleo si avrebbe $\overline{r^2} = 3R^2/5$, dove R è il raggio geometrico del nucleo). Lo spostamento isotopico del livello è determinato dalla differenza delle espressioni (120,3) per due isotopi.

Abbiamo stimato nel § 71 la grandezza $\psi(0)$ e stabilito che essa dipende dal numero atomico (supposto grande) come $\sqrt{Z}$. Ne segue che la separazione (120,3) è proporzionale a R^2Z^2.

§ 121. *Struttura iperfine dei livelli atomici*

Un altro effetto atomico dovuto alle proprietà specifiche del nucleo è la separazione dei livelli energetici atomici in conseguenza dell'interazione degli elettroni con lo spin del nucleo, detta *struttura iperfine* dei livelli. Poiché tale interazione è debole, gli intervalli di questa struttura sono molto piccoli, anche rispetto agli intervalli della struttura fine. Quindi la struttura iperfine deve essere considerata per ogni componente della struttura fine presa separatamente.

In questo paragrafo indicheremo lo spin del nucleo con i (in accordo con gli usi della spettroscopia atomica), conservando la notazione J per il momento angolare totale dello strato elettronico dell'atomo. Indichiamo con $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{i}$ il momento angolare totale dell'atomo (compreso il nucleo). Ogni componente della struttura iperfine è caratterizzato da un valore determinato del modulo di questo momento angolare. Secondo le regole generali della composizione dei momenti il numero quantico F assume i valori

$$F = J + 1,\ J + i - 1,\ \ldots,\ |J - i|, \tag{121,1}$$

cosicché ogni livello con un dato J si separa in $2i + 1$ (se $i < J$) o $2J + 1$ (se $i > J$) componenti.

Poiché le distanze medie r degli elettroni nell'atomo sono grandi rispetto al raggio R del nucleo, il ruolo fondamentale nella separazione iperfine è svolto dall'interazione degli elettroni con i momenti di multipolo del nucleo di ordine inferiore. Tali sono il momento magnetico di dipolo e il momento elettrico di quadrupolo (il momento di dipolo medio è nullo; vedi § 75).

Il momento magnetico del nucleo è dell'ordine di $\mu_{\text{nuc}} \sim eRv_{\text{nuc}}/c$, dove v_{nuc} sono le velocità dei nucleoni nel nucleo. L'energia della sua interazione con il momento magnetico dell'elettrone ($\mu_{\text{el}} \sim e\hbar/mc$) è dell'ordine di

$$\frac{\mu_{\text{nuc}}\mu_{\text{el}}}{r^3} \sim \frac{e^2\hbar}{mc^2}\frac{Rv_{\text{nuc}}}{r^3}. \tag{121,2}$$

Il momento di quadrupolo del nucleo è $Q \sim eR^2$; l'energia di interazione del campo che esso crea con la carica dell'elettrone è dell'ordine di

$$\frac{eQ}{r^3} \sim \frac{e^2R^2}{r^3}. \tag{121,3}$$

Confrontando la (121,2) con la (121,3), vediamo che l'interazione magnetica (e quindi anche la separazione dei livelli che essa provoca è $(v_{\text{nuc}}/c)\,(\hbar/mcR) \sim 15$ volte piú grande dell'interazione di quadrupolo; benché il rapporto v_{nuc}/c sia relativamente piccolo, il rapporto $\hbar/mcR$ è però grande.

L'operatore dell'interazione magnetica degli elettroni con il nucleo ha la forma

$$\hat{V}_{iJ} = a\hat{\mathbf{i}}\hat{\mathbf{J}} \tag{121,4}$$

(analogamente all'interazione spin-orbita degli elettroni (72,4)). La dipendenza da F della separazione dei livelli che essa provoca è quindi data dall'espressione

$$\frac{a}{2} F(F+1) \tag{121,5}$$

(vedi (72,5)).

L'operatore di interazione di quadrupolo degli elettroni con il nucleo è costruito con l'operatore $\hat{Q}_{ik}$ del tensore del momento di quadrupolo del nucleo e con le componenti del vettore $\hat{\mathbf{J}}$ del momento degli elettroni. Esso è proporzionale allo scalare $\hat{Q}_{ik}\hat{J}_i\hat{J}_k$ formato da questi operatori, cioè ha la forma

$$b\left[\hat{i}_i\hat{i}_k + \hat{i}_k\hat{i}_i - \frac{2}{3} i(i+1)\delta_{ik}\right]\hat{J}_i\hat{J}_k; \tag{121,6}$$

dove si è tenuto conto del fatto che Q_{ik} si esprime in funzione dell'operatore di spin del nucleo con una formula del tipo (75,2). Dopo aver calcolato gli autovalori dell'operatore (121,6) (procedendo come nei calcoli nel problema 1, § 84), troviamo che la dipendenza della separazione di quadrupolo iperfine dei livelli dal numero quantico F è data dall'espressione

$$\frac{b}{2} F^2(F+1)^2 + \frac{b}{2} F(F+1)[1 - 2J(J+1) - 2i(i+1)]. \tag{121,7}$$

L'effetto della separazione magnetica iperfine è particolarmente osservabile per i livelli connessi con un elettrone esterno che si trova nello stato s, data la probabilità relativamente grande che un tale elettrone si trovi vicino al nucleo.

Calcoliamo la separazione iperfine per un atomo con un elettrone esterno s (*E. Fermi*, 1930). Questo elettrone è descritto dalla funzione d'onda a simmetria sferica $\psi(r)$ del uso moto nel campo autocompatibile degli altri elettroni e del nucleo[1]).

Cercheremo l'operatore di interazione dell'elettrone con il nucleo come operatore dell'energia $\hat{\boldsymbol{\mu}}\hat{\mathbf{H}}$ del momento magnetico del nucleo $\hat{\boldsymbol{\mu}} = \mu\hat{\mathbf{i}}/i$ nel campo magnetico creato (nell'origine) dall'elettrone. Conformemente a una formula ben nota dell'elettrodinamica, questo campo è

$$\hat{\mathbf{H}} = \frac{1}{c}\int \frac{[\mathbf{n}\hat{\mathbf{j}}]}{r^2}\, dV, \tag{121,8}$$

[1]) Il calcolo che segue suppone che sia soddisfatta la condizione $Ze^2/\hbar c \ll 1$ (vedi nota alla pag. 581).

dove $\hat{\mathbf{j}}$ è l'operatore di densità di corrente creata dallo spin elettronico in moto, e $\mathbf{r} = \mathbf{n}r$ il raggio vettore tracciato dal centro all'elemento dV[1]). In accordo con la (115,4) abbiamo

$$\hat{\mathbf{j}} = -2\mu_B c \operatorname{rot}(\psi^2 \hat{\mathbf{s}}) = -2\mu_B c \frac{d\psi^2(r)}{dr} [\mathbf{n}\hat{\mathbf{s}}]$$

(μ_B è il magnetone di Bohr). Scrivendo $dV = r^2\, dr\, do$ e integrando, troviamo

$$\hat{\mathbf{H}} = -2\mu_B \int_0^\infty \frac{d\psi^2}{dr} dr \int [\mathbf{n}[\mathbf{n}\hat{\mathbf{s}}]]\, do = -2\mu_B \psi^2(0) \frac{8\pi}{3} \hat{\mathbf{s}}.$$

Per l'operatore di interazione abbiamo infine

$$\hat{V}_{is} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}\hat{\mathbf{H}} = \frac{16\pi}{3i} \mu\mu_B \psi^2(0)\, \hat{\mathbf{i}}\hat{\mathbf{s}}. \qquad (121,9)$$

Se il momento angolare totale dell'atomo è $J = S = 1/2$, la separazione iperfine porta alla comparsa di un doppietto ($F = i \pm 1/2$); conformemente alle (121,5) e (121,9), per la distanza fra i due livelli del doppietto troviamo

$$E_{i+1/2} - E_{i-1/2} = \frac{8\pi}{3i} \mu\mu_B (2i+1)\, \psi^2(0). \qquad (121,10)$$

Poiché il valore di $\psi(0)$ è proporzionale a $\sqrt{Z}$ (vedi § 71), il modulo di questa separazione aumenta proporzionalmente al numero atomico.

PROBLEMI

1. Calcolare la separazione iperfine (dovuta all'interazione magnetica) per un atomo contenente fuori degli strati completi un elettrone con momento orbitale l (*E. Fermi*, 1930).

Soluzione. Il potenziale vettore e il campo magnetico creato dal momento magnetico del nucleo μ sono

$$\mathbf{A} = \frac{[\boldsymbol{\mu}\mathbf{n}]}{r^2}, \qquad \mathbf{H} = \frac{3\mathbf{n}[\boldsymbol{\mu}\mathbf{n}] - \boldsymbol{\mu}}{r^3}$$

(div $\mathbf{A} = 0$). Applicando queste espressioni, scriviamo l'operatore di interazione nella forma

$$\frac{|e|}{mc} \mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} + \frac{|e|\hbar}{mc} \hat{\mathbf{H}}\hat{\mathbf{s}} = \frac{2\mu_B}{r^3} \hat{\boldsymbol{\mu}} [\hat{\mathbf{l}} + 3(\hat{\mathbf{s}}\mathbf{n})\mathbf{n} - \hat{\mathbf{s}}].$$

Mediando rispetto allo stato con un dato valore di j l'espressione entro parentesi quadre si orienta secondo $\mathbf{j}$. Quindi possiamo scrivere

$$\hat{V}_{ij} = 2\mu_B (\hat{\boldsymbol{\mu}}\hat{\mathbf{j}}) [\hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{j}} + 3\overline{(\hat{\mathbf{s}}\mathbf{n})(\mathbf{n}\hat{\mathbf{j}})} - \hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{j}}] \frac{\overline{r^{-3}}}{j(j+1)}.$$

[1]) Vedi vol. II, *Teoria dei campi*, § 43, formula (43,7); osserviamo che in quest'ultima il vettore $\mathbf{R}$ è diretto in senso opposto da dV al centro (punto di osservazione del campo).

Il valore medio di $\overline{n_i n_k}$ è stato calcolato nel problema del § 29. Sostituendo e passando agli autovalori, otteniamo

$$\frac{2\mu_B\mu}{i}(\mathbf{ij})\left[\mathbf{lj}+\frac{2l(l+1)\,\mathbf{sj}-6(\mathbf{sl})(\mathbf{jl})}{(2l-1)(2l+3)}\right]\frac{\overline{r^{-3}}}{j(j+1)},$$

e infine, dopo un calcolo semplice

$$\frac{\mu_B\mu}{i}\,\frac{l(l+1)}{j(j+1)}\,F(F+1)\,\overline{r^{-3}},$$

dove $\mathbf{F}=\mathbf{j}+\mathbf{i}$, e $j=l\pm 1/2$. La media di r^{-3} è eseguita rispetto alla parte radiale della funzione d'onda dell'elettrone.

2. Determinare la separazione per effetto Zeeman dei componenti della struttura iperfine di un livello atomico (*S. A. Goudsmit, R. F. Bacher*, 1930).

Soluzione. Nella formula (113,4) (supponiamo il campo cosí debole che la separazione da esso provocata è piccola rispetto agli intervalli della struttura iperfine) la media deve essere eseguita ora non soltanto rispetto allo stato elettronico, ma anche rispetto alle direzioni dello spin nucleare. Dopo aver eseguito la prima media si ottiene $\Delta E+\mu_B g_J J_z H$ con g_J dato dalla (113,7). La seconda media, dà, in modo analogo alla (113,5),

$$\overline{J_z}=\frac{(\mathbf{JF})}{\mathbf{F}^2}M_F.$$

Otteniamo infine cosí

$$\Delta E=\mu_B g_F H M_F,\quad g_F=g_J\,\frac{F(F+1)+J(J+1)-i(i+1)}{2F(F+1)}.$$

§ 122. *Struttura iperfine dei livelli molecolari*

La struttura iperfine dei livelli energetici di una molecola è di natura analoga a quella dei livelli atomici.

Per la grande maggioranza delle molecole lo spin elettronico totale è zero. La causa fondamentale della separazione iperfine dei livelli è per queste molecole l'interazione di quadrupolo dei nuclei con gli elettroni; è ovvio che all'interazione partecipano allora quei nuclei che hanno spin i diverso da zero o da 1/2, poiché in caso contrario il momento di quadrupolo è zero.

Poiché il movimento dei nuclei nella molecola è relativamente lento, la media dell'operatore di interazione di quadrupolo rispetto allo stato della molecola viene eseguita in due tappe: prima deve essere presa la media rispetto allo stato elettronico per i nuclei fissi, poi rispetto alla rotazione della molecola.

Consideriamo prima una molecola biatomica. In seguito alla prima media l'interazione di ciascuno dei nuclei con gli elettroni si esprime con un operatore proporzionale allo scalare $\hat{Q}_{ik}n_i n_k$ formato con l'operatore del tensore momento di quadrupolo del nucleo e con il vettore unità $\mathbf{n}$ diretto secondo l'asse della molecola, l'unica grandezza che determina l'orientazione della molecola rispetto alla

direzione dello spin del nucleo. Tenendo presente che $\hat{Q}_{ii} = 0$, possiamo rappresentare questo operatore nella forma

$$b\hat{i}_i\hat{i}_k\left(n_in_k - \frac{1}{3}\delta_{ik}\right); \tag{122,1}$$

per un valore dato della proiezione i_ζ dello spin del nucleo sull'asse della molecola questa grandezza è uguale a $b\,[i_\zeta^2 - \frac{1}{3}\,i\,(i+1)]$.

In seguito alla media dell'operatore (122,1) rispetto alla rotazione della molecola esso risulta espresso in funzione dell'operatore $\hat{\mathbf{K}}$ del momento rotazionale conservativo. La media del prodotto n_in_k viene eseguita secondo la formula ricavata nel problema del § 29 (con il vettore **K** in luogo di **l**) e dà come risultato

$$-\frac{b}{(2K-1)(2K+3)}\,\hat{i}_i\hat{i}_k\left[\hat{K}_i\hat{K}_k + \hat{K}_k\hat{K}_i - \frac{2}{3}\delta_{ik}K\,(K+1)\right]. \tag{122 2}$$

Gli autovalori di questo operatore si trovano nello stesso modo che per l'operatore (121,6).

Nel caso di una molecola poliatomica, in luogo della (122,1), si ottiene, in generale, un operatore della forma

$$b_{ik}\hat{i}_i\hat{i}_k, \tag{122 3}$$

dove b_{ik} è un tensore con traccia nulla, che rappresenta una caratteristica determinata dello stato elettronico della molecola. Dopo la media rispetto alla rotazione della molecola esso risulta espresso in funzione del suo momento rotazionale totale **J** con una formula del tipo

$$\overline{b}_{ik} = b\left[\hat{J}_i\hat{J}_k + \hat{J}_k\hat{J}_i - \frac{2}{3}J\,(J+1)\,\delta_{ik}\right]. \tag{122.4}$$

Il coefficiente b può essere espresso mediante le componenti del tensore b_{ik} rispetto agli assi di inerzia principali della molecola ξ, η, ζ; poiché questi assi sono solidali con la molecola, le componenti $b_{\xi\xi}$, . . . sono una caratteristica della molecola su cui la media non ha alcun effetto. A questo scopo consideriamo lo scalare $\overline{b_{ik}J_iJ_k}$. Calcolando con l'ausilio della (122,4) otteniamo

$$\overline{b_{ik}J_iJ_k} = bJ\,(J+1)\left[\frac{4}{3}J\,(J+1) - 1\right] \tag{122,5}$$

(il calcolo è analogo a quello eseguito nel problema del § 29). D'altra parte, sviluppando il prodotto tensoriale nel sistema degli assi ξ, η, ζ, otteniamo

$$\overline{b_{ik}J_iJ_k} = b_{\xi\xi}\overline{J_\xi^2} + b_{\eta\eta}\overline{J_\eta^2} + b_{\zeta\zeta}\overline{J_\zeta^2}. \tag{122,6}$$

Si è qui tenuto conto del fatto che le medie dei prodotti $J_\xi J_\zeta$, ... sono nulle[1]). Le medie dei quadrati J_ζ^2 ... si calcolano mediante le funzioni d'onda degli stati rotazionali corrispondenti della trottola. In particolare, per una trottola simmetrica si ha semplicemente

$$\overline{J_\zeta^2} = k^2, \quad \overline{J_\xi^2} = \overline{J_\eta^2} = \frac{1}{2}[J(J+1) - k^2].$$

Se gli spin dei nuclei sono uguali a 1/2, l'interazione di quadrupolo manca. Una delle cause fondamentali della separazione iperfine è in questo caso l'interazione magnetica diretta fra i momenti magnetici nucleari. L'operatore di interazione di due momenti magnetici $\boldsymbol{\mu}_1 = \mu_1 \mathbf{i}_1/i_1$, $\boldsymbol{\mu}_2 = \mu_2 \mathbf{i}_2/i_2$ è dato dalla formula

$$\frac{\mu_1\mu_2}{i_1 i_2 r^3}[\hat{\mathbf{i}}_1 \hat{\mathbf{i}}_2 - 3(\mathbf{i}_1\mathbf{n})(\mathbf{i}_2\mathbf{n})].$$

Per calcolare l'energia della separazione, questo operatore deve essere mediato rispetto allo stato della molecola, analogamente a quanto descritto sopra.

Quando la molecola contiene atomi pesanti, insieme con l'interazione diretta dei momenti nucleari, alla separazione iperfine contribuisce in misura confrontabile anche la loro interazione indiretta per il tramite della corteccia elettronica. Dal punto di vista formale, questa interazione rappresenta un effetto del secondo ordine della teoria delle perturbazioni rispetto all'interazione dello spin nucleare con gli elettroni. Applicando i risultati del § 121, è facile trovare che il rapporto di questo effetto all'effetto di interazione diretta dei momenti nucleari è dell'ordine di $(Ze^2/\hbar c)^2$; per Z grandi, questo rapporto è dell'ordine dell'unità.

Infine, l'effetto di interazione del momento nucleare con la rotazione della molecola porta un certo contributo alla separazione iperfine dei livelli molecolari. Una molecola rotante, cosí come un sistema di cariche in moto, crea un certo campo magnetico; questo campo si può calcolare mediante le note formule dell'elettrodinamica partendo dalla densità di corrente data $\mathbf{j} = \rho\,[\boldsymbol{\Omega}\mathbf{r}]$, dove ρ è la densità delle cariche (degli elettroni e dei nuclei) nella molecola immobile, e $\boldsymbol{\Omega}$ la velocità angolare di rotazione della stessa. La separazione dei livelli si ottiene come energia del momento magnetico del nucleo in questo campo, mentre le componenti della velocità angolare della molecola devono essere espresse in funzione delle componenti del suo momento angolare (vedi § 103).

---

[1]) Infatti, nella rappresentazione, in cui la matrice di una delle componenti di $\mathbf{J}$ (per esempio, J_ζ) è diagonale, le matrici dei prodotti $J_\xi J_\zeta$, $J_\eta J_\zeta$ contengono solo elementi con variazione del numero quantico k di 1; le funzioni d'onda degli stati stazionari di una trottola asimmetrica contengono invece funzioni ψ_{Jk} con valori di k differenti di un numero pari (vedi § 103).

Capitolo XVII

URTI ELASTICI

§ 123. *Teoria generale della diffusione*

Nella meccanica classica l'urto di due particelle è completamente determinato dalle loro velocità e dalla distanza d'urto (distanza alla quale esse passerebbero l'una vicino all'altra in assenza di interazione). Nella meccanica quantistica, l'impostazione stessa del problema è diversa, poiché in un moto con velocità determinate il concetto di traiettoria, e con essa quello di distanza d'urto, perde senso. Scopo della teoria è qui il calcolo della probabilità che in seguito all'urto le particelle siano deviate (o, come si dice, *siano diffuse*) nelle varie direzioni. Parliamo qui dei cosiddetti urti *elastici* in cui le particelle non subiscono alcuna trasformazione o (se queste particelle sono complesse) non varia il loro stato interno.

Il problema dell'urto elastico, cosí come ogni problema a due corpi, si riduce al problema della diffusione di una particella con massa ridotta nel campo $U(r)$ di un centro di forze fisso[1]. A questo scopo, si passa a un sistema di coordinate in cui il centro di massa delle due particelle è in quiete. Indicheremo l'angolo di diffusione in questo sistema con θ. Esso è legato da formule semplici agli angoli ϑ_1 e ϑ_2 di deflessione delle due particelle nel sistema del « laboratorio » in cu i una delle particelle (la seconda) è in quiete prima dell'urto:

$$\operatorname{tg}\vartheta_1 = \frac{m_2 \operatorname{sen}\theta}{m_1 + m_2\cos\theta}, \quad \vartheta_2 = \frac{\pi-\theta}{2}, \tag{123,1}$$

dove m_1, m_2 sono le masse delle particelle (vedi vol. I, *Meccanica*, § 17). In particolare, se le masse di ambedue le particelle sono uguali ($m_1 = m_2$), si ottiene semplicemente

$$\vartheta_1 = \frac{\theta}{2}, \quad \vartheta_2 = \frac{\pi-\theta}{2}; \tag{123,2}$$

si ha allora $\vartheta_1 + \vartheta_2 = \pi/2$, cioè le particelle si allontanano ad angolo retto.

---

[1]) Trascuriamo l'interazione spin-orbita delle particelle (se esse sono dotate di spin). Supponendo il campo a simmetria centrale, escludiamo quindi dall'esame anche processi come, ad esempio, la diffusione degli elettroni da parte di molecole.

In questo capitolo useremo sempre (se non è specificato il contrario) un sistema di coordinate solidale col centro di massa e con m indicheremo la massa ridotta delle particelle collidenti.

Una particella libera che si muove nella direzione positiva dell'asse z è descritta da un'onda piana che scriviamo nella forma $\psi = e^{ikz}$, cioè scegliamo una normalizzazione tale per cui la densità di corrente nell'onda è uguale alla velocità delle particelle v. Le particelle diffuse devono essere descritte, lontano dal centro, da un'onda sferica divergente della forma $f(\theta)e^{ikr}/r$, dove $f(\theta)$ è una certa funzione dell'angolo di diffusione θ (l'angolo formato dall'asse z e dalla direzione della particella diffusa); questa funzione è detta *ampiezza di diffusione*. In tal modo, la funzione d'onda esatta, che è la soluzione dell'equazione di Schrödinger con l'energia potenziale $U(r)$, deve avere a grandi distanze la forma asintotica

$$\psi \approx e^{ikz} + \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr}. \tag{123,3}$$

La probabilità che la particella diffusa passi nell'unità di tempo attraverso l'elemento di superficie $dS = r^2\, do$ (do è l'elemento di angolo solido) è uguale a $vr^{-2}\,|f|^2\, dS = v\,|f|^2\, do$[1]). Il rapporto fra questa probabilità e la densità di corrente nell'onda incidente è

$$d\sigma = |f(\theta)|^2\, do. \tag{123,4}$$

Questa grandezza ha le dimensioni di un'area e si chiama *sezione efficace* (o semplicemente *sezione*) di diffusione entro l'angolo solido do. Ponendo $d0 = 2\pi \operatorname{sen}\theta\, d\theta$, otteniamo la sezione d'urto

$$d\sigma = 2\pi \operatorname{sen}\theta\, |f(\theta)|^2\, d\theta \tag{123,5}$$

per la diffusione nell'intervallo di angoli fra θ e $\theta + d\theta$.

Ogni soluzione dell'equazione di Schrödinger che descrive la diffusione in un campo centrale $U(r)$ deve, evidentemente, godere di simmetria assiale rispetto all'asse z, cioè rispetto alla direzione delle particelle incidenti. Ogni soluzione di questo tipo può essere rappresentata come sovrapposizione delle funzioni d'onda di uno spettro continuo, corrispondenti al moto delle particelle in un dato campo aventi energia $\hbar^2k^2/2m$ e diversi momenti orbitali l e proiezioni nulle sull'asse z (queste funzioni non dipendono dall'angolo azimutale φ intorno all'asse z, cioè godono di simmetria assiale). Cosí, la fun-

---

[1]) In questo ragionamento si suppone implicitamente che il fascio di particelle incidenti sia limitato da un diaframma largo (per evitare gli effetti di diffrazione) ma finito, come precisamente avviene negli esperimenti reali di diffusione. Per questa ragione, non esiste interferenza fra i due termini dell'espressione (123,3); il quadrato $|\psi|^2$ è preso nei punti in cui l'onda incidente manca.

zione d'onda cercata ha la forma

$$\psi = \sum_{l=0}^{\infty} A_l P_l (\cos\theta) R_{kl}(r), \tag{123,6}$$

dove A_l sono delle costanti, e $R_{kl}(r)$ funzioni radiali che soddisfano l'equazione

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dR_{kl}}{dr}\right) + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2m}{\hbar^2} U(r)\right] R_{kl} = 0. \tag{123,7}$$

I coefficienti A_l devono essere scelti in modo tale che la funzione (123,6) abbia, a grandi distanze, la forma asintotica (123,3). Mostriamo che a questo scopo si deve porre

$$A_l = \frac{1}{2k}(2l+1)\, i^l \exp(i\delta_l), \tag{123,8}$$

dove δ_l sono gli sfasamenti delle funzioni R_{kl}. In questo modo verrà risolto anche il problema di come esprimere l'ampiezza di diffusione mediante queste fasi.

La forma asintotica della funzione R_{kl} è data dalla (33,20)

$$R_{kl} \approx \frac{2}{r} \operatorname{sen}\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right) =$$
$$= \frac{1}{ir}\{(-i)^l \exp[i(kr+\delta_l)] - i^l \exp[-i(kr+\delta_l)]\}.$$

Sostituendo questa espressione e la (123,8) nella (123,6), otteniamo l'espressione asintotica della funzione d'onda nella forma

$$\psi \approx \frac{1}{2ikr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos\theta)\, [(-1)^{l+1} e^{-ikr} + S_l e^{-ikr}], \tag{123,9}$$

dove abbiamo introdotto la notazione

$$S_l = \exp(2i\delta_l). \tag{123,10}$$

D'altra parte, per la forma asintotica dello sviluppo dell'onda piana in onde sferiche (34,2) si ha

$$e^{ikz} \approx \frac{1}{2ikr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos\theta)\, [(-1)^{l+1} e^{-ikr} + e^{ikr}].$$

Si vede che nella differenza $\psi - e^{ikz}$ tutti i termini contenenti i fattori e^{-ikr} sono esclusi, come doveva essere. Per il coefficiente di e^{ikr}/r in questa differenza, cioè per l'ampiezza di diffusione, troviamo

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(S_l - 1) P_l(\cos\theta). \tag{123,11}$$

Questa formula risolve il problema posto: esprimere l'ampiezza di diffusione mediante fasi δ_l (*H. Faxen, J. Holtsmark*, 1927)[1]).

Integrando $d\sigma$ su tutti gli angoli, otteniamo la sezione totale di diffusione σ, che è il rapporto fra la probabilità totale di diffusione della particella (nell'unità di tempo) e la densità di corrente nell'onda incidente. Sostituendo la (123,11) nell'integrale

$$\sigma = 2\pi \int_0^\pi |f(\theta)|^2 \operatorname{sen}\theta \, d\theta$$

e ricordando che i polinomi di Legendre con l diversi sono mutuamente ortogonali e che

$$\int_0^\pi P_l^2(\cos\theta) \operatorname{sen}\theta \, d\theta = \frac{2}{2l+1},$$

per la sezione totale otteniamo l'espressione seguente

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \operatorname{sen}^2 \delta_l. \tag{123,12}$$

Ciascuno dei termini di questa somma rappresenta la sezione *parziale* σ_l di diffusione di particelle con un dato momento orbitale l. Notiamo che il valore massimo possibile di questa sezione è

$$\sigma_{l\,\max} = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1). \tag{123,13}$$

Confrontando con la formula (34,5), vediamo che il numero di particelle diffuse con momento l può risultare 4 volte superiore al numero di tali particelle nel fascio incidente. Questa circostanza è un effetto puramente quantistico legato all'interferenza fra particelle diffuse e quelle non diffuse.

---

[1]) Il problema della ricostruzione della forma del potenziale di diffusione dalle fasi supposte note δ_l presenta un interesse fondamentale. Questo problema è stato risolto da *I. M. Gelfand, B. M. Levitan* e *V. A. Marčenko*. Risulta che per la determinazione di $U(r)$ è sufficiente conoscere $\delta_0(k)$ come funzione del vettore d'onda in tutta la regione da $k = 0$ a $k = \infty$, nonché i coefficienti a_n nelle espressioni asintotiche ($r \to \infty$)

$$R_{n0} \approx a_n e^{-\varkappa_n r}/r \quad (\varkappa_n = \sqrt{2m\,|E_n|}/\hbar)$$

delle funzioni d'onda degli stati corrispondenti ai livelli energetici discreti (negativi) E_n, se questi esistono. La determinazione di $U(r)$ da questi dati si riduce alla soluzione di una determinata equazione integrale lineare. Per una esposizione sistematica di questo problema vedi il libro di V. de Alfaro, T. Regge, *Potential Scattering*, North-Holland, Publishing Company, 1965.

In seguito, sarà opportuno usare anche *le ampiezze* di diffusione *parziali* f_l, che determineremo come i coefficienti dello sviluppo

$$f(\theta) = \sum_l (2l+1) f_l P_l(\cos\theta). \tag{123,14}$$

Secondo la (123,11), essi sono legati alle fasi δ_l mediante

$$f_l = \frac{1}{2ik}(S_l - 1) = \frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_l} - 1), \tag{123,15}$$

e le sezioni parziali sono

$$\sigma_l = 4\pi(2l+1)|f_l|^2. \tag{123,16}$$

§ 124. *Studio della formula generale*

Le formule ottenute sono applicabili, in linea di principio, alla diffusione in un campo $U(r)$ qualsiasi che si annulli all'infinito. Lo studio di queste formule si riduce a quello delle proprietà delle fasi δ_l che vi compaiono.

Per valutare l'ordine di grandezza delle fasi δ_l con l grandi, serviamoci del fatto che per questi valori il moto è quasi-classico (vedi § 49). Quindi la fase della funzione d'onda è data dall'integrale

$$\int_{r_0}^{r} \sqrt{k^2 - \frac{(l+1/2)^2}{r^2} - \frac{2mU(r)}{\hbar^2}}\, dr + \frac{\pi}{4},$$

dove r_0 e la radice dell'espressione sotto il radicale ($r > r_0$ è la regione di moto classicamente accessibile). Sottraendo da qui la fase

$$\int_{r_0}^{r} \sqrt{k^2 - \frac{(l+1/2)^2}{r^2}}\, dr + \frac{\pi}{4}$$

della funzione d'onda del moto libero e ponendo $r \to \infty$, otteniamo, per definizione, la grandezza δ_l. Per l grandi è grande anche il valore di r_0; quindi in tutta la regione di integrazione $U(r)$ è piccolo, e si ottiene approssimativamente

$$\delta_l = -\int_{r_0}^{\infty} \frac{mU(r)\,dr}{\hbar^2 \sqrt{k^2 - \frac{(l+1/2)^2}{r^2}}}. \tag{124,1}$$

Quanto all'ordine di grandezza, questo integrale (se converge) è uguale a

$$\delta_l \sim \frac{mU(r_0)\, r_0}{k\hbar^2}. \tag{124,2}$$

L'ordine di grandezza di r_0 è $r_0 \sim l/k$

Se $U(r)$ si annulla all'infinito come r^{-n} con $n > 1$, l'integrale (124,1) converge e le fasi δ_l sono finite. Viceversa, per $n \leqslant 1$, l'integrale diverge, cosicché le fasi δ_l risultano infinite. Questo vale per qualsiasi l, poiché la convergenza o la divergenza dell'integrale (124,1) dipende dal comportamento di $U(r)$ per r grandi, e a grandi distanze (dove il campo $U(r)$ è già debole) il moto radiale è quasi-classico per qualsiasi l. Come si devono intendere le formule (123,11) e (123,12) per δ_l infinite sarà mostrato piú avanti.

Consideriamo dapprima la convergenza della serie (123,12) che rappresenta la sezione totale di diffusione. Per l grandi, le fasi sono $\delta_l \ll 1$, come risulta dalla (124,1), se si tiene presente che $U(r)$ decresce piú rapidamente di $1/r$. Si può perciò porre $\operatorname{sen}^2 \delta_l \approx \delta_l^2$ e, di conseguenza, la somma dei termini elevati della serie (123,12) sarà dell'ordine di $\sum\limits_{l \gg 1} l\delta_l^2$. In accordo con un noto criterio integrale di convergenza delle serie concludiamo che la serie considerata converge se converge l'integrale $\int^{\infty} l\delta_l^2\, dl$. Usando la (124,2) e sostituendo l con kr_0, otteniamo l'integrale

$$\int^{\infty} U^2(r_0)\, r_0^3\, dr_0.$$

Se $U(r)$ decresce all'infinito come r^{-n} con $n > 2$, questo integrale converge, e la sezione totale è finita. Viceversa, se il campo $U(r)$ decresce come $1/r^2$, o piú lentamente ancora, la sezione totale risulta infinita. Fisicamente, questo è dovuto al fatto che, quando il campo decresce lentamente, con la distanza la probabilità di diffusione ad angoli piccoli diventa molto grande. Ricordiamo a questo proposito che nella meccanica classica, in ogni campo che si annulla per $r \to \infty$, una particella passante a una distanza d'urto ρ arbitrariamente grande ma finita subisce una deviazione di un angolo piccolo ma diverso da zero; quindi la sezione totale di diffusione risulta infinita per qualsiasi legge di decrescenza di $U(r)$[1]. Nella meccanica quantistica questo ragionamento è inapplicabile per il fatto che si può parlare di diffusione di un certo angolo solo alla condizione che questo angolo sia grande rispetto alla indeterminazione nella direzione del movimento della particella. Se la distanza d'urto è nota a meno di $\Delta\rho$, si crea cosí un'indeterminazione $\hbar/\Delta\rho$ nella componente trasversale della quantità di moto, cioè un'indeterminazione $\sim \hbar/mv\, \Delta\rho$ nell'angolo.

Data la grande importanza che ha la diffusione ad angoli piccoli con un campo $U(r)$ che decresce lentamente, è naturale porsi la

[1]) Questo si traduce nella divergenza dell'integrale $\int 2\pi\rho\, d\rho$ che determina nella meccanica classica la sezione totale.

domanda: convergerà l'ampiezza di diffusione $f(\theta)$ per $\theta = 0$ anche se $U(r)$ decresce piú rapidamente di $1/r^2$? Ponendo $\theta = 0$ nella (123,11), otteniamo per i termini elevati della somma un'espressione proporzionale a $\sum_{l \gg 1} l\delta_l$. Ragionando come nel caso precedente, arriviamo, nel cercare il criterio di finitezza della somma, all'integrale

$$\int^{\infty} U(r_0)\, r_0^2\, dr_0,$$

che diverge per $U(r) \backsim r^{-n}$ $(n \leqslant 3)$. Pertanto, l'ampiezza di diffusione diventa infinita per $\theta = 0$ in campi decrescenti come $1/r^3$ o piú lentamente ancora.

Infine, soffermiamoci sul caso in cui la fase stessa δ_l è infinita, il che ha luogo per $U(r) \backsim r^{-n}$ $(n \leqslant 1)$. Dai risultati ottenuti sopra è subito evidente che con un campo cosí lentamente decrescente sarà infinita sia la sezione totale sia l'ampiezza di diffusione per $\theta = 0$. Ma resta il problema del calcolo di $f(\theta)$ per $\theta \neq 0$. Osserviamo prima di tutto che vale la formula[1])

$$\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, P_l(\cos\theta) = 4\delta(1-\cos\theta). \qquad (124,3)$$

In altre parole, per tutti i $\theta \neq 0$ questa somma è nulla. Nell'espressione (123,11) per l'ampiezza di diffusione si può quindi trascurare l'unità fra parentesi quadre in ogni termine della somma, quando $\theta \neq 0$, cosicché resta

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, P_l(\cos\theta)\, e^{2i\delta_l}. \qquad (124,4)$$

Se si moltiplica il secondo membro dell'uguaglianza per il fattore costante $\exp(-2i\delta_0)$ non si altera la sezione, determinata dal quadrato del modulo $|f(\theta)|^2$ e la fase della funzione complessa $f(\theta)$ varierà solo di una costante inessenziale. D'altro canto, nella differenza $\delta_l - \delta_0$ delle espressioni (124,1) l'integrale di $U(r)$ divergente si cancella, e resta una certa grandezza finita. In tal modo, per cal-

---

[1]) Questa formula è lo sviluppo della funzione δ in polinomi di Legendre; essa si verifica direttamente moltiplicandone i due membri per $\operatorname{sen}\theta P_l(\cos\theta)$ e integrando in $d\theta$. L'integrale $\int_0^{\infty} \delta(x)\, dx$ della funzione pari $\delta(x)$ è preso uguale a 1/2.

colare l'ampiezza di diffusione nel caso considerato, si può usare la formula

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos\theta) e^{2i(\delta_l - \delta_0)} \tag{124,5}$$

§ 125. *Condizione di unitarietà per la diffusione*

L'ampiezza di diffusione in un campo arbitrario (non necessariamente centrale) soddisfa determinate relazioni che sono conseguenza di presupposti fisici generali.

La forma asintotica della funzione d'onda alle grandi distanze nella diffusione elastica in un campo arbitrario è

$$\psi \approx e^{ikr\mathbf{nn}'} + \frac{1}{r} f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') e^{ikr}. \tag{125,1}$$

Questa espressione si distingue dalla (123,3) per il fatto che l'ampiezza di diffusione dipende qui dalle direzioni dei due vettori unità, dal vettore nella direzione dal fascio incidente di particelle ($\mathbf{n}$) e dal vettore nella direzione del fascio diffuso ($\mathbf{n}'$), e non solo dall'angolo che essi formano.

Ogni combinazione lineare di funzioni della forma (125,1) con diverse direzioni di incidenza $\mathbf{n}$ rappresenta pure un processo possibile di diffusione. Moltiplicando le funzioni (125,1) per coefficienti arbitrari $F(\mathbf{n})$ e integrando rispetto a tutte le direzioni di $\mathbf{n}$ (elemento di angolo solido do), scriviamo tale combinazione lineare sotto forma di integrale

$$\int F(\mathbf{n}) e^{ikr\mathbf{nn}'} do + \frac{e^{ikr}}{r} \int F(\mathbf{n}) f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') do. \tag{125,2}$$

Poiché la distanza r è arbitrariamente grande il fattore $\exp(ikr\mathbf{nn}')$ nel primo integrale è una funzione rapidamente oscillante della direzione del vettore variabile $\mathbf{n}$. Quindi il valore dell'integrale è determinato essenzialmente dalle regioni vicine a quei valori di $\mathbf{n}$ per cui l'esponente ha un estremo ($\mathbf{n} = \pm \mathbf{n}'$). In ciascuna delle regioni il fattore $F(\mathbf{n}) \approx F(\pm\mathbf{n}')$ si può portare fuori dal segno di integrale, dopodiché l'integrazione dà[1])

$$2\pi i F(-\mathbf{n}') \frac{e^{-ikr}}{kr} - 2\pi i F(\mathbf{n}') \frac{e^{ikr}}{kr} + \frac{e^{ikr}}{r} \int f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') F(\mathbf{n}) do.$$

---

[1]) Per calcolare l'integrale, spostiamo il cammino di integrazione rispetto alla variabile $\mu = \cos\theta$ (θ è l'angolo fra $\mathbf{n}$ ed $\mathbf{n}'$) nel piano della variabile complessa μ in modo tale che esso s'incurvi verso il semipiano superiore restando fissato ai punti estremali $\mu = \pm 1$. Allora, nell'allontanarsi da ciascuno di questi punti la funzione $e^{jkr\mu}$ decresce rapidamente.

Riscriviamo questa espressione in forma operatoriale concisa omettendo il fattore comune $2\pi i/k$:

$$\frac{e^{-ikr}}{r} F(-\mathbf{n}') - \frac{e^{ikr}}{r} \hat{S} F(\mathbf{n}'), \tag{125,3}$$

dove

$$\hat{S} = 1 + 2ik\hat{f}, \tag{125,4}$$

e $\hat{f}$ è l'operatore integrale

$$\hat{f}F(\mathbf{n}') = \frac{1}{4\pi} \int f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') F(\mathbf{n})\, do. \tag{125,5}$$

L'operatore $\hat{S}$ è detto *operatore* (o *matrice*) *di diffusione*, o semplicemente *matrice* S; esso è stato originariamente introdotto da *W. Heisenberg* (1943).

Il primo termine nella (125,3) è un'onda convergente verso il centro, e il secondo un'onda che da esso diverge. La conservazione del numero di particelle durante la diffusione elastica è espressa dall'uguaglianza dei flussi totali di particelle nelle onde convergente e divergente. In altre parole, queste due onde devono avere la stessa normalizzazione. A tale scopo l'operatore di diffusione deve essere unitario (§ 12), vale a dire

$$\hat{S}\hat{S}^+ = 1, \tag{125,6}$$

o, sostituendo la (125,4) e moltiplicando:

$$\hat{f} - \hat{f}^+ = 2ik\hat{f}\hat{f}^+. \tag{125,7}$$

Infine, tenendo conto della definizione (125,5), riscriviamo *la condizione di unitarietà* per la diffusione nella forma

$$f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') - f^*(\mathbf{n}', \mathbf{n}) = \frac{ik}{2\pi} \int f(\mathbf{n}, \mathbf{n}'') f^*(\mathbf{n}', \mathbf{n}'')\, do''. \tag{125,8}$$

Per $\mathbf{n} = \mathbf{n}'$ l'integrale nel secondo membro dell'uguaglianza non è altro che la sezione totale di diffusione

$$\sigma = \int |f(\mathbf{n}, \mathbf{n}'')|^2\, do''.$$

Quanto alla differenza nel primo membro dell'uguaglianza, essa si riduce in questo caso alla parte immaginaria dell'ampiezza $f(\mathbf{n}, \mathbf{n})$. In tal modo, otteniamo la relazione generale seguente fra la sezione totale della diffusione elastica e la parte immaginaria dell'ampiezza di diffusione ad angolo zero:

$$\operatorname{Im} f(\mathbf{n}, \mathbf{n}) = \frac{k}{4\pi} \sigma \tag{125,9}$$

(il cosiddetto *teorema ottico* della diffusione).

Si può ottenere ancora un'altra proprietà generale dell'ampiezza di diffusione partendo dalla richiesta di simmetria rispetto all'inversione del tempo. Nella meccanica quantistica questa simmetria si traduce nel fatto che se una funzione descrive un possibile stato, anche la sua complessa coniugata ψ^* corrisponde a uno stato possibile (§ 18). Quindi la funzione d'onda

$$\frac{e^{ikr}}{r} F^* (-\mathbf{n}') - \frac{e^{-ikr}}{r} \hat{S}^* F^* (\mathbf{n}'),$$

che è la complessa coniugata della funzione (125,3), descrive anch'essa un possibile processo di diffusione. Introduciamo una nuova funzione arbitraria, ponendo $-\hat{S}^* F^* (\mathbf{n}') = \Phi (-\mathbf{n}')$. Tenendo conto dell'unitarietà dell'operatore $\hat{S}$, abbiamo

$$F^* (\mathbf{n}') = -\hat{S}^{*-1}\Phi (-\mathbf{n}') = -\tilde{\hat{S}}\Phi (-\mathbf{n}');$$

introducendo l'operatore di inversione delle coordinate $\hat{P}$ che cambia il segno dei vettori $\mathbf{n}$ ed $\mathbf{n}'$, scriviamo

$$F^* (-\mathbf{n}') = \hat{P}F^* (\mathbf{n}') = -\hat{P}\tilde{\hat{S}}\hat{P}\Phi (\mathbf{n}').$$

Otteniamo cosí una funzione d'onda invertita rispetto al tempo della forma

$$\frac{e^{-ikr}}{r} \Phi (-\mathbf{n}') - \frac{e^{ikr}}{r} \hat{P}\tilde{\hat{S}}\hat{P}\Phi (\mathbf{n}').$$

Essa deve, di fatto, coincidere con la funzione d'onda iniziale (125,3). Dal confronto risulta che per questo deve essere soddisfatta la condizione

$$\hat{P}\tilde{\hat{S}}\hat{P} = \hat{S}, \tag{125,10}$$

allora le due funzioni non si differenziano che per la notazione della funzione arbitraria.

Passando dall'uguaglianza operatoriale (125,10) a quella matriciale, otteniamo la relazione corrispondente per l'ampiezza di diffusione. La trasposizione cambia di posto il vettore iniziale $\mathbf{n}$ e il vettore finale $\mathbf{n}'$, e l'inversione ne cambia i segni. Quindi abbiamo

$$S (\mathbf{n}, \mathbf{n}') = S (-\mathbf{n}', -\mathbf{n}), \tag{125,11}$$

ovvero, ciò che è lo stesso:

$$f (\mathbf{n}, \mathbf{n}') = f (-\mathbf{n}', -\mathbf{n}). \tag{125,12}$$

Questa relazione (il cosiddetto *teorema di reciprocità*) esprime un risultato del tutto naturale: l'uguaglianza delle ampiezze di due processi di diffusione invertiti nel tempo l'uno rispetto all'altro. L'inversione del tempo scambia gli stati iniziale e finale e inverte le direzioni del moto delle particelle in questi stati.

Nel caso della diffusione in un campo centrale le relazioni generali ottenute si semplificano. L'ampiezza $f(\mathbf{n}, \mathbf{n}')$ dipende allora solo dall'angolo θ fra $\mathbf{n}$ ed $\mathbf{n}'$. Quindi l'uguaglianza (125,12) diventa un'identità, mentre la condizione di unitarietà (125,8) assume la forma

$$\operatorname{Im} f(\theta) = \frac{k}{4\pi} \int f(\gamma) f^*(\gamma') \, do'', \tag{125,13}$$

dove γ, γ' sono gli angoli formati da $\mathbf{n}$ e $\mathbf{n}'$ con una certa direzione $\mathbf{n}''$ nello spazio. Rappresentando $f(\theta)$ sotto forma di sviluppo (123,14), usando il teorema di composizione delle funzioni sferiche (c,10) ricaviamo dalla (125,13) la relazione seguente per le ampiezze parziali:

$$\operatorname{Im} f_l = k |f_l|^2. \tag{125,14}$$

Questa formula può essere ottenuta anche direttamente dall'espressione (123,15) secondo la quale $|2ikf_l + 1|^2 = 1$. Anche il teorema ottico (125,9) si ottiene facilmente dalle formule (123,11) e (123,12) nel caso della diffusione in un campo centrale.

Riscrivendo la (125,14) nella forma $\operatorname{Im}(1/f_l) = -k$, vediamo che l'ampiezza f_l deve avere la forma

$$f_l = \frac{1}{g_l - ik}, \tag{125,15}$$

dove $g_l = g_l(k)$ è una grandezza reale legata alla fase δ_l dalla relazione

$$g_l = k \operatorname{ctg} \delta_l. \tag{125,16}$$

In seguito, useremo piú volte questa rappresentazione dell'ampiezza.

Esaminiamo, per la diffusione in un campo centrale, il legame fra il concetto di operatore di diffusione introdotto sopra e le grandezze che figurano nella teoria esposta nel § 123.

Poiché in un campo centrale il momento orbitale si conserva, l'operatore di diffusione commuta con l'operatore del momento. In altre parole, la matrice S nella rappresentazione l è diagonale. Allora, in virtú dell'unitarietà dell'operatore $\hat{S}$, i suoi autovalori devono essere uguali in modulo all'unità, cioè hanno la forma $\exp(2i\delta_l)$ con δ_l grandezze reali. È facile vedere che queste grandezze coincidono con gli sfasamenti delle funzioni d'onda, cosicché gli autovalori della matrice S coincidono con le grandezze S_l (123,10) introdotte nel § 123; per quanto riguarda gli autovalori dell'operatore $\hat{f} = (\hat{S} - 1)/2ik$, essi coincidono rispettivamente con le ampiezze parziali (123,15). Infatti, se come funzione $F(\mathbf{n})$ si prende $P_l(\cos\theta)$ (allora $F(-\mathbf{n}) = P_l(-\cos\theta) = (-1)^l P_l(\cos\theta)$), la fun-

zione d'onda (125,3) deve allora coincidere con la soluzione dell'equazione di Schrödinger rappresentata da un solo termine in (123,9); ciò vuol dire precisamente che

$$\hat{S}P_l(\cos\theta) = S_l P_l(\cos\theta).$$

Per un'onda piana incidente lungo l'asse z, la funzione $F(\mathbf{n})$ nella (125,3) è la funzione $\delta F = 4\delta(1 - \cos\theta)$, dove θ è l'angolo fra $\mathbf{n}$ e l asse z, la funzione δ è definita qui come è stato indicato nella nota alla pag. 595, e il coefficiente che la precede è scelto in modo tale che, sostituendolo nel secondo membro della definizione (125,5), si ottiene semplicemente $f(\theta)$ (dove θ è ora l'angolo fra $\mathbf{n}'$ e l'asse z). Rappresentando la funzione δ nella forma (124,3)

$$F = 4\delta(1 - \cos\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos\theta) \qquad (125,17)$$

e applicando ad essa l'operatore $\hat{f}$, otteniamo, come c'era da aspettarsi, l'ampiezza di diffusione nella forma (123,14).

Infine, facciamo ancora l'osservazione seguente. Dal punto di vista matematico, la condizione di unitarietà (125,8) mostra che non ogni funzione pre-assegnata $f(\mathbf{n}, \mathbf{n}')$ potrebbe essere un'ampiezza di diffusione in un campo qualsiasi. In particolare, non ogni funzione $f(\theta)$ potrebbe essere un'ampiezza di diffusione in un campo centrale qualsiasi. In forza della (125,13), deve essere soddisfatta una determinata relazione fra la sua parte reale e la parte immaginaria. Se scriviamo $f(\theta) = |f| e^{i\alpha}$, per un modulo dato $|f|$ per tutti gli angoli, la relazione (125,13) darà un'equazione integrale dalla quale si può, in linea di principio, determinare la fase incognita $\alpha(\theta)$. In altre parole, conoscendo la sezione di diffusione (il quadrato $|f|^2$) per tutti gli angoli, si può, in linea di principio, trovare anche l'ampiezza. Ma questa ricostruzione non è del tutto univoca e determina l'ampiezza soltanto a meno della sostituzione

$$f(\theta) \to -f^*(\theta), \qquad (125,18)$$

che lascia invariante l'equazione (125,13) e, certo, non cambia la sezione $|f|^2$ (la trasformazione (125,18) è equivalente al cambiamento contemporaneo del segno di tutte le fasi δ_l nella (123,11)). Questa non univocità viene eliminata, però, se si considera l'ampiezza di diffusione non solo come funzione dell'angolo, ma anche dell'energia. Vedremo piú avanti (§§ 128, 129) che le proprietà di analiticità dell'ampiezza come funzione dell'energia non sono invarianti rispetto alla trasformazione (125,18).

§ 126. *Formula di Born*

La sezione di diffusione può essere calcolata nella forma generale nel caso molto importante in cui il campo diffusore può essere considerato come perturbazione[1]). È stato mostrato nel § 45 che questo è possibile se è soddisfatta almeno una delle due condizioni:

$$|U| \ll \frac{\hbar^2}{ma^2} \tag{126,1}$$

oppure

$$|U| \ll \frac{\hbar v}{a} = \frac{\hbar^2}{ma^2} ka, \tag{126,2}$$

dove a è il raggio d'azione del campo $U(r)$, e U il suo ordine di grandezza nella regione in cui la sua azione è importante. Se è soddisfatta la prima condizione, l'approssimazione considerata è applicabile per tutte le velocità. Quanto alla seconda condizione si vede invece che essa è applicabile per particelle sufficientemente veloci.

Conformemente al § 45, cerchiamo una funzione d'onda nella forma $\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)}$, dove $\psi^{(0)} = e^{i\mathbf{kr}}$ corrisponde a una particella incidente con vettore d'onda $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$. Dalla formula (45,3) abbiamo

$$\psi^{(1)}(x, y, z) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int U(x', y', z')\, e^{i(\mathbf{kr}' + kR)} \frac{dV'}{R}. \tag{126,3}$$

Prendendo il centro diffusore come origine delle coordinate, introduciamo il raggio vettore $\mathbf{R}_0$ nel punto di osservazione di $\psi^{(1)}$ e indichiamo con $\mathbf{n}'$ il vettore unità nella direzione di $\mathbf{R}_0$. Sia $\mathbf{r}'$ il raggio vettore dell'elemento di volume dV', allora $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0 - \mathbf{r}'$. Alle grandi distanze dal centro si ha $R_0 \gg r'$, cosicché

$$R = |\mathbf{R}_0 - \mathbf{r}'| \approx R_0 - \mathbf{r}'\mathbf{n}'.$$

Sostituendo questa espressione nella (126,3), otteniamo per $\psi^{(1)}$ l'espressione asintotica seguente:

$$\psi^{(1)} \approx -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikR_0}}{R_0} \int U(\mathbf{r}')\, e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}'}\, dV'.$$

(dove $\mathbf{k}' = k\mathbf{n}'$ è il vettore d'onda della particella dopo la diffusione). Confrontando con la definizione di ampiezza di diffusione nella (123,3), otteniamo per quest'ultima l'espressione

$$f = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int U e^{-i\mathbf{qr}}\, dV, \tag{126,4}$$

---

[1]) Nella teoria generale sviluppata nel § 123, questa approssimazione corrisponde al caso in cui tutte le fasi δ_l sono piccole; occorre inoltre che queste fasi possano essere calcolate a partire dall'equazione di Schrödinger nella quale l'energia potenziale è considerata come perturbazione (vedi problema 4).

dove abbiamo modificato la notazione delle variabili di integrazione e introdotto il vettore

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} \tag{126,5}$$

di modulo

$$q = 2k \operatorname{sen} \frac{\theta}{2}, \tag{126,6}$$

in cui θ è l'angolo fra $\mathbf{k}$ e $\mathbf{k}'$, cioè l'angolo di diffusione.

Infine, elevando al quadrato il modulo dell'ampiezza di diffusione, otteniamo la formula seguente per la sezione di diffusione nell'elemento di angolo solido do:

$$d\sigma = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \left| \int U e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \, dV \right|^2 do. \tag{126,7}$$

Vediamo che la diffusione con variazione della quantità di moto di $\hbar\mathbf{q}$ è determinata dal quadrato del modulo della componente di Fourier corrispondente del campo U. La formula (126,7) è stata originariamente ottenuta da *M. Born* (1926); tale approssimazione si chiama spesso nella teoria degli urti *approssimazione di Born.*

Notiamo che in questa approssimazione si ha la relazione

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = f^*(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \tag{126,8}$$

fra le ampiezze del processo di diffusione diretto e del processo di diffusione inverso (nel senso letterale), cioè di processi che si distinguono l'uno dall'altro per lo scambio della quantità di moto iniziale e finale, senza cambiamento di loro segni, come nell'inversione del tempo. Cosí, nella diffusione si manifesta, oltre al teorema di reciprocità (125,12), una proprietà addizionale di simmetria. Questa proprietà è strettamente legata alla piccolezza delle ampiezze di diffusione (piccolezza nel senso della teoria delle pertrurbazioni) e segue direttamente dalla condizione di unitarietà (125,8), se si trascura in essa il termine integrale quadratico in f[1]).

La formula (126,7) può anche essere ottenuta in un altro modo (che, però, lascia indeterminata la fase dell'ampiezza di diffusione). Precisamente, possiamo partire dalla formula generale (43,1) secondo la quale la probabilità di transizione fra stati dello spettro continuo è data dalla formula.

$$dw_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |U_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i) \, d\nu_f.$$

---

[1]) Risulta chiaro che questa proprietà viene a mancare già quando si passa all'approssimazione del secondo ordine della teoria delle perturbazioni. Di questo ci convinceremo direttamente nel § 130 in base alla formula (130,13).

Nel caso in esame dobbiamo applicare questa formula alla transizione dallo stato della particella incidente libera con quantità di moto $\mathbf{p}$ allo stato della particella con quantità di moto $\mathbf{p}'$ diffusa nell'elemento di angolo solido do'. Prendiamo $d^3p'/(2\pi\hbar)^3$ come intervallo degli stati $d\nu_f$. Sostituendo la differenza dell'energia finale e iniziale $E_f - E_i$ con $(p'^2 - p^2)/2m$ abbiamo

$$dw_{\mathbf{p}'\mathbf{p}} = \frac{4\pi m}{\hbar} |U_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}|^2 \delta(p'^2 - p^2) \frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^3}. \qquad (126,9)$$

Le funzioni d'onda della particella incidente e della particella diffusa sono onde piane. Poiché come intervallo degli stati $d\nu_f$ è stato scelto l'elemento dello spazio $\mathbf{p}/2\pi\hbar$, la funzione d'onda finale deve allora essere normalizzata rispetto alla funzione δ di $\mathbf{p}/2\pi\hbar$:

$$\psi_{\mathbf{p}'} = e^{i\mathbf{p}'\mathbf{r}/\hbar}. \qquad (126,10)$$

Normalizziamo invece la funzione d'onda iniziale in modo che la densità di corrente sia uguale all'unità

$$\psi_{\mathbf{p}} = \sqrt{\frac{m}{p}}\, e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}. \qquad (126,11)$$

L'espressione (126,9) avrà allora la dimensione di un'area e rappresenterà la sezione differenziale di diffusione.

La presenza della funzione δ nella formula (126,9) significa che $p' = p$, cioè il modulo della quantità di moto non cambia, come deve essere nella diffusione elastica. Si può eliminare la funzione δ passando a coordinate sferiche nello spazio $\mathbf{p}$ (sostituendo cioè d^3p' con $p'^2dp'do' = \frac{1}{2}p'd(p'^2)\,do'$) e integrando in $d(p'^2)$. Poiché l'integrazione si riduce alla sostituzione del modulo di p' con p nell'espressione integranda, e otteniamo

$$d\sigma = \frac{mp}{4\pi^2\hbar^4} \left| \int \psi^*_{\mathbf{p}'} U \psi_{\mathbf{p}}\, dV \right|^2 do'.$$

Sostituendovi le funzioni (126,10) e (126,11), torniamo alla formula (126,7).

Nella forma (126,7), questa formula è applicabile alla diffusione in un campo $U(x, y, z)$ che rappresenta funzione delle coordinate combinate in modo qualsiasi, e non solo una funzione di r. Ma nel caso di un campo centrale $U(r)$ essa può ancora essere trasformata.

Nell'integrale

$$\int U(r)\, r^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}\, dV$$

usiamo le coordinate sferiche spaziali r, ϑ, φ con l'asse polare preso nella direzione del vettore $\mathbf{q}$ (indichiamo con ϑ l'angolo polare a

differenza dell'angolo di diffusione θ). L'integrazione in ϑ e φ ci dà

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi U(r)\, e^{iqr\cos\vartheta} r^2 \operatorname{sen}\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, dr = 4\pi \int_0^\infty U(r) \frac{\operatorname{sen} qr}{q} r\, dr.$$

Sostituendo questa espressione nella (126,4), otteniamo la formula seguente per l'ampiezza di diffusione in un campo a simmetria centrale:

$$f = -\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty U(r) \frac{\operatorname{sen} qr}{q} r\, dr. \qquad (126,12)$$

Per $\theta = 0$ (cioè $q = 0$), questo integrale diverge se $U(r)$ decresce all'infinito come $1/r^3$, o piú lentamente (in accordo con i risultati generali del § 124).

Richiamiamo l'attenzione sulla seguente circostanza interessante. La quantità di moto p della particella e l'angolo di diffusione θ entrano nella (126,12) soltanto tramite q. Cosí, nell'approssimazione di Born la sezione di diffusione dipende da p e θ solo nella combinazione p sen $(\theta/2)$.

Tornando al caso generale dei campi arbitrari $U(x, y, z)$, consideriamo i casi limite di velocità piccole ($ka \ll 1$) e grandi ($ka \gg 1$).

Nel caso di velocità piccole, si può porre nell'integrale (126,4) $e^{-iqr} \approx 1$, cosicché l'ampiezza di diffusione è

$$f = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int U\, dV, \qquad (126,13)$$

e se $U = U(r)$, allora

$$f = -\frac{2m}{\hbar^2} \int U(r)\, r^2\, dr. \qquad (126,14)$$

La diffusione qui è isotropa rispetto alle direzioni e non dipende dalla velocità, ciò che è in accordo con i risultati generali del § 132.

Nell'altro caso limite in cui le velocità sono grandi, la diffusione manifesta un'anisotropia molto accentuata ed è diretta in avanti, in uno stretto cono con angolo di apertura $\Delta\theta \sim 1/ka$. Infatti, fuori di questo cono la grandezza q è grande, il fattore e^{-iqr} è una funzione rapidamente oscillante e l'integrale del suo prodotto con la funzione lentamente variabile U tende a zero.

La legge secondo cui la sezione per grandi valori di q diminuisce non è universale e dipende dalla forma concreta del campo. Se il campo $U(r)$ ha qualche singolarità per $r = 0$ per qualche altro valore reale di r, il contributo determinante nell'integrale della (126,12) è dato dalla regione nell'intorno di questo punto e la sezione diminuisce come una potenza. Lo stesso vale per il caso in cui la funzione $U(r)$ non ha singolarità, ma non è pari: il contributo prin-

cipale nell'integrale è dato allora dalla regione attorno al punto $r = 0$. Se invece $U(r)$ è una funzione pari di r, si può formalmente estendere l'integrazione anche ai valori negativi di r, cioè integrare lungo tutto l'asse reale della variabile r, dopodiché (se $U(r)$ non ha punti singolari sull'asse reale) si può spostare il cammino di integrazione nella regione complessa fino a che esso non resta « impigliato » nel punto singolare complesso piú vicino. Allora, per grandi q, l'integrale risulta decrescere secondo una legge esponenziale. Tuttavia, è da tener presente che per il calcolo di questa piccola grandezza esponenziale l'approssimazione di Born è, in generale, inapplicabile (vedi anche § 131).

Benché il valore della sezione differenziale di diffusione all'interno del cono $\Delta\theta \sim 1/ka$ non dipenda essenzialmente dalla velocità, cionondimeno, grazie alla diminuzione dell'angolo di apertura del cono, la sezione totale di diffusione (se l'integrale $\int d\sigma$ converge) a grandi energie decresce. Precisamente, la sezione totale decresce insieme con l'angolo solido tagliato dal cono proporzionalmente a $(\Delta\theta)^2 \sim 1/k^2a^2$, cioè è inversamente proporzionale all'energia.

In molte applicazioni fisiche della teoria degli urti interviene come caratteristica della diffusione l'integrale

$$\sigma_{tr} = \int (1 - \cos\theta)\, d\sigma, \tag{126,15}$$

detto spesso *sezione di trasporto*. Da considerazioni analoghe a quelle svolte sopra risulta che a grandi velocità questa grandezza è inversamente proporzionale al quadrato dell'energia.

PROBLEMI

1. Determinare nell'approssimazione di Born la sezione di diffusione da parte di una buca di potenziale sferica: $U = -U_0$ per $r < a$, $U = 0$ per $r > a$.

Soluzione. Il calcolo dell'integrale nella (126,12) dà

$$d\sigma = 4a^2 \left(\frac{mU_0a^2}{\hbar^2}\right)^2 \frac{(\operatorname{sen} qa - qa\cos qa)^2}{(qa)^6}\, do.$$

L'integrazione rispetto a tutti gli angoli (che è opportuno eseguire passando alla variabile $q = 2k \operatorname{sen}(\theta/2)$ e sostituendo do con $2\pi q\, dq/k^2$) dà la sezione totale di diffusione

$$\sigma = \frac{2\pi}{k^2}\left(\frac{mU_0a^2}{\hbar^2}\right)^2 \left[1 - \frac{1}{(2ka)^2} + \frac{\operatorname{sen} 4ka}{(2ka)^2} - \frac{\operatorname{sen}^2 2ka}{(2ka)^4}\right].$$

Nei casi limite questa formula dà

$$\sigma = \frac{16\pi a^2}{9}\left(\frac{mU_0a^2}{\hbar^2}\right)^2 \quad \text{per} \quad ka \ll 1,$$

$$\sigma = \frac{2\pi}{k^2}\left(\frac{mU_0a^2}{\hbar^2}\right)^2 \quad \text{per} \quad ka \gg 1.$$

2. Lo stesso problema per il campo $U = U_0 e^{-r^2/a^2}$.

Soluzione. È opportuno fare il calcolo usando la formula (126,7) scegliendo la direzione $\mathbf{q}$ per direzione di uno degli assi coordinati. Si ottiene

$$d\sigma = \frac{\pi a^2}{4}\left(\frac{mU_0 a^2}{\hbar^2}\right)^2 e^{-q^2a^2/2}\, do$$

e la sezione totale

$$\sigma = \frac{\pi^2}{2k^2}\left(\frac{mU_0 a^2}{\hbar^2}\right)^2 (1 - e^{-2k^2a^2}).$$

Le condizioni di applicabilità di queste formule sono date dalle disuguaglianze (126,1), (126,2) con U_0 in luogo di U. Inoltre, la formula per $d\sigma$ è inapplicabile se l'esponente è grande in valore assoluto[1]).

3. Lo stesso problema nel campo $U = \frac{\alpha}{r} e^{-r/a}$.

Soluzione. Il calcolo dell'integrale nella (126,12) dà

$$d\sigma = 4a^2\left(\frac{\alpha ma}{\hbar^2}\right)^2 \frac{do}{(q^2a^2+1)^2}.$$

La sezione totale è

$$\sigma = 16\pi a^2\left(\frac{\alpha ma}{\hbar^2}\right)^2 \frac{1}{4k^2a^2+1}.$$

La condizione di applicabilità di queste formule si deduce dalle (126,1) e (126,2) con α/a in luogo di U: $\alpha ma/\hbar^2 \ll 1$ o $\alpha/\hbar v \ll 1$.

4. Determinare le fasi δ_l per la diffusione in un campo a simmetria centrale nel caso corrispondente all'approssimazione di Born.

Soluzione. Per la funzione d'onda radiale $\chi = rR$ del moto nel campo $U(r)$ e per la funzione $\chi^{(0)}$ del moto libero abbiamo le equazioni (vedi (32,10))

$$\chi'' + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2m}{\hbar^2}U\right]\chi = 0,$$

$$\chi^{(0)''} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi^{(0)} = 0.$$

Moltiplicando la prima equazione per $\chi^{(0)}$ e la seconda per χ, sottraendo membro a membro l'una dall'altra e integrando poi in dr (tenendo conto della condizione al contorno $\chi = 0$ per $r = 0$), otteniamo

$$\chi'(r)\chi^{(0)}(r) - \chi(r)\chi^{(0)'}(r) = \frac{2m}{\hbar^2}\int_0^r U\chi\chi^{(0)}\, dr.$$

Considerando U come perturbazione, possiamo porre nel secondo membro dell'uguaglianza $\chi \approx \chi^{(0)}$. Per $r \to \infty$, nel primo membro dell'uguaglianza usia-

---

[1]) È facile convincersi dell'inapplicabilità della teoria delle perturbazioni in questo caso calcolando l'ampiezza di diffusione nell'approssimazione del secondo ordine (vedi piú avanti la (130,13)): benché il fattore che precede l'esponenziale sia piccolo rispetto al coefficiente del termine in prima approssimazione, l'esponente negativo risulta due volte piú piccolo.

mo le espressioni asintotiche (33,12), (33,20), e nell'integrale sostituiamo l'espressione esatta (33,10). Otteniamo

$$\operatorname{sen} \delta_l \approx \delta_l = -\frac{\pi m}{\hbar^2} \int_0^\infty U(r) \left[J_{l+1/2}(kr)\right]^2 r\, dr.$$

Questa formula si potrebbe anche ottenere sviluppando direttamente l'ampiezza di diffusione di Born (126,4) in polinomi di Legendre, in accordo con la (123,11) (per le δ_l piccole).

5. Determinare nell'approssimazione di Born la sezione totale di diffusione nel campo $U = \alpha/(r^2 + a^2)^{n/2}$ con $n > 2$ per particelle veloci ($ka \gg 1$).

Soluzione. Come si vedrà, nel caso considerato il contributo essenziale nella diffusione è dato dalle ampiezze parziali con grandi l. Quindi la sezione si può calcolare mediante la formula (123,11) sostituendovi le somme in l con l'integrazione; in approssimazione di Born tutte le fasi sono $\delta_l \ll 1$, cosicché

$$\sigma \approx \frac{4\pi}{k^2} \int_0^\infty 2l\delta_l^2\, dl. \tag{1}$$

Le fasi δ_l con grandi l si calcolano con la formula (124,1)

$$\delta_l = -\frac{\alpha m}{\hbar^2} \int_{l/k}^\infty \frac{dr}{(r^2+a^2)^{n/2}(k^2 - l^2/r^2)^{1/2}}.$$

Con la sostituzione $r^2 + a^2 = (a^2 + l^2/k^2)/\xi$ l'integrale si riduce al noto integrale di Eulero e dà

$$\delta_l = -\frac{m\alpha k^{n-2}}{2\hbar^2 (a^2k^2 + l^2)^{(n-1)/2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)}{\Gamma(n/2)}. \tag{2}$$

L'integrale (1) è determinato dalla regione $l \sim ak \gg 1$, ciò che guistifica l'ipotesi fatta. Il calcolo dell'integrale dà:

$$\sigma = \frac{\pi^2}{n-2} \left[\frac{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)}{\Gamma(n/2)}\right]^2 \left(\frac{m\alpha}{k\hbar^2 a^{n-2}}\right)^2. \tag{3}$$

Conformemente alla (126,2), la condizione di applicabilità dell'approssimazione di Born è data qui dalla disuguaglianza $m\alpha/\hbar^2 k a^{n-1} \ll 1$. Richiamiamo l'attenzione sulla dipendenza $\sigma \sim k^{-2}$ che corrisponde alle affermazioni generali nel testo.

6. Determinare nell'approssimazione di Born l'ampiezza di diffusione nel caso bidimensionale (il campo $U = U(x, z)$; il fascio di particelle incidenti è diretto secondo l'asse z).

Soluzione. Sfruttando la nota alla pag. 198 e l'espressione asintotica della funzione di Hanckel

$$H_0^{(1)}(u) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi u}}\, e^{i(u-\pi/4)} \quad \text{per} \quad u \to \infty,$$

per la correzione alla funzione d'onda a distanze R_2 grandi dall'asse del campo (asse y) troviamo l'espressione

$$\psi^{(1)} \approx \frac{f(\theta)}{\sqrt{R_0}} e^{ikR_0},$$

dove l'ampiezza di diffusione è

$$f(\theta) = -\frac{m}{\hbar^2 \sqrt{2\pi k}} e^{i\pi/4} \int U(\rho) e^{-i\mathbf{q}\rho} d^2\rho$$

($\rho = (x, z)$ è il raggio vettore bidimensionale; $d^2\rho = dx\, dz$; θ l'angolo di diffusione nel piano xz). Nel caso bidimensionale l'ampiezza di diffusione ha la dimensione della radice della lunghezza, e la sezione di diffusione $d\sigma = |f|^2 d\theta$ la dimensione della lunghezza.

§ 127. *Caso quasi-classico*

Esaminiamo in che modo avviene il passaggio al limite classico della teoria quantistica della diffusione.

Escludendo dall'esame l'angolo di diffusione θ uguale a zero, possiamo scrivere l'ampiezza di diffusione data dalla teoria esatta nella forma (124,4)

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos\theta) e^{2i\delta_l}. \qquad (127,1)$$

Sappiamo che le funzioni d'onda quasi-classiche sono caratterizzate da fasi grandi. È naturale quindi supporre a priori che al passaggio al limite nella teoria della diffusione corrispondano fasi δ_l grandi. Il valore della somma (127,1) è determinato essenzialmente dai termini con grandi l. Si può quindi sostituire $P_l(\cos\theta)$ con l'espressione asintotica (49,7) che scriviamo nella forma

$$P_l(\cos\theta) \approx -\frac{i}{\sqrt{2\pi l \operatorname{sen}\theta}} \left\{ \exp\left[i\left(l+\frac{1}{2}\right)\theta + i\frac{\pi}{4}\right] - \right.$$
$$\left. - \exp\left[-i\left(l+\frac{1}{2}\right)\theta - i\frac{\pi}{4}\right]\right\}.$$

Sostituendo questa espressione nella (127,1), otteniamo

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_l \sqrt{\frac{l}{2\pi \operatorname{sen}\theta}} \left(\exp\left[i\left[2\delta_l - \left(l+\frac{1}{2}\right)\theta - \frac{\pi}{4}\right]\right\} - \right.$$
$$\left. - \exp\left\{ i\left[2\delta_l + \left(l+\frac{1}{2}\right)\theta + \frac{\pi}{4}\right]\right\}\right). \qquad (127,2)$$

I fattori esponenziali considerati come funzioni di l sono funzioni rapidamente oscillanti (poiché le loro fasi sono grandi). Ne segue che la maggior parte dei termini nella somma (127,2) si cancella. La somma sarà di fatto determinata dall'intervallo dei valori

di l vicini a un valore per cui uno degli esponenti ha un estremo, cioè valori vicini alla radice dell'equazione

$$2\frac{d\delta_l}{dl} \pm \theta = 0. \tag{127,3}$$

In questo intervallo si ha un grande numero di termini della serie per i quali i fattori esponenziali conservano valori approssimativamente costanti (gli esponenti variano lentamente nell'intorno del loro estremo) e che, di conseguenza, non si cancellano.

Le fasi δ_l possono essere scritte nel caso quasi-classico (vedi § 124) come limite al quale tende per $r \to \infty$ la differenza fra la fase

$$\frac{\pi}{4} + \frac{1}{\hbar}\int_{r_0}^{r} \sqrt{2m\,[E - U(r)] - \frac{\hbar^2 (l+1/2)^2}{r^2}}\, dr$$

della funzione d'onda quasi-classica nel campo $U(r)$ e la fase della funzione d'onda del moto libero, uguale a $kr - \pi l/2$ (vedi § 33). In tal modo,

$$\delta_l = \int_{r_0}^{\infty} \left[\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m\,(E-U) - \frac{\hbar^2 (l+1/2)^2}{r^2}} - k\right] dr + \\ + \frac{\pi}{2}\left(l + \frac{1}{2}\right) - kr_0. \tag{127,4}$$

Questa espressione va sostituita nell'equazione (127,3). Nella derivazione dell'integrale, occorre tener presente che il limite di integrazione r_0 dipende anche da l; ma il termine $k\, dr_0/dl$, che si ottiene, si cancella con la derivata del termine $-kr_0$ in δ_l. La grandezza $\hbar\,(l + 1/2)$ è il momento angolare della particella. Nella meccanica classica può venir scritto nella forma $m\rho v$, dove ρ è *la distanza d'urto*, e v la velocità della particella all'infinito.

Fatta questa sostituzione, l'equazione (127,3) assume la forma definitiva

$$\int_{r_0}^{\infty} \frac{\rho\, dr}{r^2\sqrt{1 - \frac{U}{E} - \frac{\rho^2}{r^2}}} = \frac{\pi \mp \theta}{2}. \tag{127,5}$$

In un campo repulsivo questa equazione ha una radice (per ρ) solo se θ nel secondo membro è preceduto dal segno negativo, e in un campo attrattivo dal segno positivo.

L'equazione (127,5) coincide esattamente con l'equazione classica che determina l'angolo di diffusione come funzione della distanza d'urto (vedi vol. I, *Meccanica*, § 18). È facile anche vedere che per la sezione d'urto si ottiene effettivamente l'espressione classica.

A tale scopo sviluppiamo l'esponente nella (127,2) secondo le potenze di $l' = l - l_0(\theta)$, dove $l_0(\theta)$ è determinata dalle equazioni (127,3)-(127,5). Per fissare le idee, consideriamo il primo termine nella (127,2) e prendiamo il segno inferiore nella (127,3) (caso di attrazione). Osserviamo che, secondo la (127,3),

$$\left.\frac{d^2\delta_l}{dl^2}\right|_{l=l_0} = \frac{1}{2}\frac{d\theta}{dl_0},$$

da qui abbiamo

$$i\left[2\delta_l - \left(l+\frac{1}{2}\right)\theta - \frac{\pi}{4}\right] \approx i\left[2\delta_{l_0} - \left(l_0+\frac{1}{2}\right)\theta - \frac{\pi}{4}\right] + \frac{i}{2}\frac{d\theta}{dl_0}l'^2.$$

Sostituiamo ora la somma rispetto a l nella (127,2) con l'integrazione in dl' nell'intorno del punto $l' = 0$. Considerando l' come variabile complessa, orientiamo il cammino di integrazione nell'intorno del punto indicato lungo la direzione in cui l'esponente decresce piú rapidamente, la direzione che forma l'angolo $\pi/4$ o $-\pi/4$ con l'asse reale, a seconda del segno di $d\theta/dl_0$. In altre parole, poniamo $l' = \xi \exp(\pm i\pi/4)$ ed integriamo rispetto ai valori reali di ξ; poiché l'integrale converge rapidamente, lo si può estendere all'intervallo fra $-\infty$ e ∞:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\left|\frac{d\theta}{dl_0}\right|\right) d\xi = \left(2\pi\left|\frac{dl_0}{d\theta}\right|\right)^{1/2}.$$

Otteniamo finalmente

$$f(\theta) = \frac{1}{k}\left(\frac{l_0}{\operatorname{sen}\theta}\left|\frac{dl_0}{d\theta}\right|\right)^{1/2} \exp\left\{i\left[2\delta_{l_0} - \left(l_0+\frac{1}{2}\right)\theta - \frac{\pi}{4}\right]\right\}. \qquad (127,6)$$

Da cui

$$d\sigma = |f|^2 \cdot 2\pi \operatorname{sen}\theta\, d\theta = 2\pi\frac{l_0}{k^2}\left|\frac{dl_0}{d\theta}\right| d\theta, \qquad (127,7)$$

e dopo aver introdotto la distanza d'urto secondo la formula $\rho = l_0/k$ arriviamo all'espressione classica $d\sigma = 2\pi\rho\, d\rho$.

Cosí, la condizione di classicità della diffusione in un angolo dato θ richiede che sia grande il valore di l per cui vale la (127,3), e che per questo valore di l sia grande anche δ_l[1]). Il significato di questa condizione è semplice. Perché si possa parlare di diffusione classica nell'angolo θ quando la particella passa ad una distanza d'urto ρ, occorre che le indeterminazioni quantomeccaniche nei valori dell'uno e dell'altro siano relativamente piccole: $\Delta\rho \ll \rho$,

[1]) Il legame fra θ e ρ (dato dalla formula (127,5)) può risultare non univoco; allora allo stesso valore di θ corrispondono piú valori di ρ. In questo caso l'ampiezza $f(\theta)$ è data dalla somma delle espressioni (127,6) con i valori corrispondenti di l_0. Negli estremi della funzione $\theta(\rho)$ la derivata $d\rho/d\theta$, e con essa la sezione classica differenziale $d\sigma/do$ diventano infinite; nell'intorno di quest'angolo l'approssimazione classica non è, ovviamente, attendibile (vedi problema 2).

$\Delta\theta \ll \theta$. L'indeterminazione dell'angolo di diffusione è dell'ordine di $\Delta\theta \sim \Delta p/p$, dove p è la quantità di moto della particella, e Δp l'indeterminazione della sua componente trasversale. Poiché $\Delta p \sim \sim \hbar/\Delta\rho \gg \hbar/\rho$, si ha $\Delta\theta \gg \hbar/p\rho$ e, di conseguenza, in ogni caso

$$\theta \gg \frac{\hbar}{\rho m v}. \tag{127,8}$$

Sostituendo il momento angolare $m\rho v$ con $\hbar l$, otteniamo $\theta l \gg 1$, che coincide con la condizione $\delta_l \gg 1$ (poiché $\delta_l \sim l\theta$, come si vede dalla (127,3)).

L'angolo di deflessione classico della particella si può valutare dal rapporto fra l'incremento trasversale della quantità di moto Δp durante « il tempo di collisione » $\tau \sim \rho/v$ e la quantità di moto iniziale mv. La forza agente nel campo $U(r)$ sulla particella alla distanza ρ è $F = -dU(\rho)/d\rho$, quindi $\Delta p \sim F\rho/v$, cosicché $\theta \sim pF/mv^2$. Questa valutazione è rigorosamente corretta solo nel caso in cui l'angolo $\theta \ll 1$, ma per quanto concerne l'ordine di grandezza può essere applicata anche fino a $\theta \sim 1$. Sostituendo questa espressione nella (127,8), otteniamo la condizione di quasi-classicità della diffusione nella forma

$$|F|\rho^2 \gg \hbar v. \tag{127,9}$$

Questa disuguaglianza deve essere soddisfatta per tutti i valori di ρ per cui $|U|(\rho) \lesssim E$.

Se il campo $U(r)$ decresce piú rapidamente di $1/r$, la condizione (127,9) cessa comunque di essere soddisfatta per ρ sufficientemente grandi. Ma a grandi ρ corrispondono θ piccoli; e quindi si può affermare che la diffusione ad angoli sufficientemente piccoli non è mai classica. Ma se il campo decresce piú lentamente di $1/r$, la diffusione ad angoli piccoli è classica; sarà classica in questo caso anche la diffusione ad angoli grandi? Ciò dipende dalla forma del campo alle piccole distanze.

Per un campo coulombiano $U = \alpha/r$ la condizione (127,9) è soddisfatta se $\alpha \gg \hbar v$. Questa condizione è l'inverso di quella che permette di considerare il campo coulombiano come perturbazione. Vedremo tuttavia che, per una fortunata combinazione, la teoria quantistica della diffusione in un campo coulombiano porta ad un risultato coincidente in tutti i casi con il risultato classico.

PROBLEMI

1. Trovare la sezione totale di diffusione quasi-classica in un campo che, a distanze sufficientemente grandi ha la forma $U = \alpha/r^n$ con $n > 2$.

Soluzione. Tenendo presente che il ruolo principale è svolto dalle fasi δ_l con grandi l, calcoliamo δ_l secondo la formula (124,1)

$$\delta_l = -\frac{m\alpha}{\hbar^2}\int_{l/k}^{\infty}\frac{dr}{r^n\sqrt{k^2-l^2/r^2}} = -\frac{m\alpha k^{n-2}}{2\hbar^2 l^{n-1}}\,\frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)}{\Gamma(n-2)} \tag{1}$$

(per il calcolo dell'integrale vedi problema 5, § 126). Sostituendo alla somma nella (123,12) l'integrazione, scriviamo

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \int_0^\infty 2l \operatorname{sen}^2 \delta_l \, dl.$$

Dopo la sostituzione $\delta_l = u$ e l'integrazione in du per parti l'integrale si riduce alla funzione Γ. Otteniamo finalmente

$$\sigma = 2\pi^{\frac{n}{n-1}} \operatorname{sen}\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{n-3}{n-1}\right)\right] \Gamma\left(\frac{n-3}{n-1}\right) \left[\frac{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)}{\Gamma(n/2)}\right]^{\frac{2}{n-1}} \left(\frac{\alpha}{\hbar v}\right)^{\frac{2}{n-1}} \qquad (2)$$

(per $n = 3$ lo sviluppo dell'indeterminazione dà $\sigma = 2\pi^2\alpha/\hbar v$).

La condizione di applicabilità di questo risultato richiede innanzi tutto che per $\delta_l \sim 1$ si abbia $l \gg 1$; da cui otteniamo la disuguaglianza

$$m\alpha k^{n-2}/\hbar^2 \gg 1.$$

Un'altra condizione deriva dalla richiesta che il campo $U(r)$ abbia la forma considerata già alle distanze

$$r \sim l/k \sim (m\alpha/\hbar^2 k)^{1/(n-1)}$$

(l è individuato dalla relazione $\delta_l \sim 1$), che danno il contributo essenziale nell'integrale (1). Se questa forma si ottiene solo alle distanze $r \gg a$ (dove a sono le dimensioni caratteristiche del campo), ne deriva la condizione

$$m\alpha/\hbar^2 k a^{n-1} \gg 1,$$

che stabilisce il limite superiore delle velocità ammissibili. Ricordiamo che in questo caso a velocità sufficientemente grandi (per la condizione $m\alpha/\hbar^2 k a^{n-1} \ll 1$) si manifesta la dipendenza $\sigma \backsim k^{-2}$ (cfr. problema 5, § 126).

2. Determinare la distribuzione angolare di diffusione nell'intorno del punto estremale dell'angolo di diffusione classico $\theta(\rho)$ come funzione della distanza d'urto $\rho = l/k$.

Soluzione. La presenza di un estremo della funzione $\theta(l)$ per un certo valore $l = l_0$ significa, secondo la (127,3), che la fase δ_l vicino a questo punto ha la forma

$$2\delta_l \approx 2\delta_{l_0} + \theta_0 l' + \frac{\alpha}{3} l'^3,$$

dove $\theta_0 = \theta(l_0)$, $l' = l - l_0$ (per fissare le idee, prendiamo di nuovo il caso del limite inferiore nella (127,3)); la costante è $\alpha < 0$ oppure $\alpha > 0$ rispettivamente nei casi in cui la funzione $\theta(l)$ ha un massimo o un minimo. Per l'ampiezza di diffusione otteniamo, in luogo della (127,6):

$$|f(\theta)| = \frac{1}{k}\left(\frac{l_0}{2\pi \operatorname{sen}\theta_0}\right)^{1/2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{ i\left(-l'\theta' + \frac{\alpha}{3} l'^3\right)\right\} dl' \right|,$$

dove $\theta' = \theta - \theta_0$. Esprimendo l'integrale mediante la funzione di Ayri secondo la (b, 3), troviamo finalmente per la sezione di diffusione[1])

$$d\sigma = \frac{4\pi l_0}{\alpha^{2/3}k^2}\,\Phi^2\left(-\frac{\theta'}{\alpha^{1/3}}\right)d\theta'.$$

La sezione differenziale $d\sigma/d\theta'$ diminuisce inoltrandosi nella regione classicamente inaccessibile di diffusione ($\theta' > 0$ per $\alpha < 0$, o $\theta' < 0$ per $\alpha > 0$), mentre dall'altra parte del punto $\theta' = 0$ oscilla con ampiezza gradualmente decrescente. Il suo valore massimo si ottiene per $\theta'\alpha^{-1/3} = 1{,}02$, dove $\Phi^2 = 0{,}90$.

3. Determinare la distribuzione angolare di diffusione quasi-classica a piccoli angoli, se l'angolo di deflessione classico θ si annulla per un certo valore finito $\rho = l_0/k$.

Soluzione. Dall'ipotesi di quasi-classicità della diffusione nel caso considerato discende che $l_0 \gg 1$ e $\delta_{l_0} \gg 1$. Allora nella diffusione sono essenziali i valori di l vicini a l_0. Per $l' = l - l_0$ piccoli abbiamo

$$\delta_l \approx \delta_{l_0} + \frac{\beta}{2}l'^2$$

(allora, secondo la (127,3), $\theta = 0$ per $l' = 0$). Questa espressione va sostituita nella (127,1), e $P_l(\cos\theta)$ si può rappresentare nella forma (49,6). La somma rispetto a l va sostituita con l'integrazione in dl' intorno al punto $l' = 0$[2]):

$$f = \frac{l_0}{ik}\exp(2i\delta_{l_0})\int J_0(l\theta)\exp(i\beta l'^2)\,dl'.$$

L'integrale è determinato dalla regione $l' \sim \beta^{-1/2}$. Per gli angoli $\theta \ll \sqrt{\beta}$ si può portare la funzione $J_0(l\theta)$ fuori del segno di integrale sostituendola con il valore per $l = l_0$. L'integrale che resta si calcola come è stato spiegato nel testo. Per la sezione troviamo finalmente[3])

$$d\sigma = \frac{\pi l_0^2}{\beta k^2}J_0^2(l_0\theta)\,do.$$

Un risultato analogo si ottiene per la sezione di diffusione ad angoli vicini a π, se l'angolo di diffusione classico si riduce a π per un certo valore finito (non nullo) di ρ.

§ 128. *Proprietà analitiche dell'ampiezza di diffusione*

Alcune importanti proprietà dell'ampiezza di diffusione possono essere stabilite studiandole come funzione dell'energia della particella diffusa E, considerata formalmente come variabile complessa.

Consideriamo il moto di una particella in un campo $U(r)$ che si annulla con sufficiente rapidità all'infinito (preciseremo piú avanti il grado di rapidità richiesto). Per semplificare i ragionamenti

---

[1]) Questo tipo di diffusione si incontra nella teoria dell'iride e si chiama quindi diffusione *iridescente*.

[2]) A rigore, a questa ampiezza si deve aggiungere un termine corrispondente a un contributo alla diffusione per piccoli angoli da parte delle distanze d'urto $\rho \to \infty$. Ma questo contributo è in generale piccolo rispetto a quello scritto.

[3]) Questo tipo di diffusione è detto «aurora» per il fatto che lo si trova nella teoria di alcuni fenomeni meteorologici.

che seguono, supponiamo dapprima che il momento orbitale della particella sia zero: $l = 0$. Scriviamo la forma asintotica della funzione d'onda (che è la soluzione dell'equazione di Schrödinger per $l = 0$ per un dato valore arbitrario di E) come segue

$$\chi \equiv r\psi = A(E) \exp\left(-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} r\right) + B(E) \exp\left(\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} r\right), \tag{128,1}$$

e consideriamo E come una variabile complessa; fissiamo allora $\sqrt{-E}$ come grandezza positiva per valori reali negativi di E. La funzione d'onda è supposta normalizzata con una certa condizione determinata, per esempio con la condizione $\psi(0) = 1$.

Sulla parte negativa dell'asse reale ($E < 0$) gli esponenti di entrambi i membri della (128,1) sono reali; uno di essi decresce e l'altro cresce per $r \to \infty$. Dalla condizione di realtà di χ segue che le funzioni $A(E)$ e $B(E)$ sono reali per $E < 0$; ne segue, che queste funzioni hanno valori complessi coniugati in ogni coppia di punti disposti simmetricamente rispetto all'asse reale:

$$A(E^*) = A^*(E), \quad B(E^*) = B^*(E). \tag{128,2}$$

Passando dal semiasse reale negativo al semiasse positivo attraverso il semipiano superiore, otteniamo un'espressione asintotica della funzione d'onda per $E > 0$ della forma

$$\chi = A(E) e^{ikr} + B(E) e^{-ikr}, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \tag{128,3}$$

Se avessimo eseguito questo passaggio attraverso il semipiano inferiore avremmo ottenuto

$$\chi = A^*(E) e^{-ikr} + B^*(E) e^{ikr}.$$

Poiché χ deve essere una funzione monodroma di E, questo vuol dire che

$$A(E) = B^*(E) \quad \text{per} \quad E > 0 \tag{128,4}$$

(questa relazione risulta anche direttamente dal fatto che χ per $E > 0$ è reale). Tuttavia, poiché la radice $\sqrt{-E}$ nella (128,1) non è monodroma anche i coefficienti $A(E)$ e $B(E)$ non sono monodromi. Per eliminare questa mancanza di monodromia, tagliamo il piano complesso lungo il semiasse reale positivo. Questo taglio rende $\sqrt{-E}$ monodroma e assicura cosí la monodromia della definizione delle funzioni $A(E)$ e $B(E)$. Allora, sul bordo superiore e inferiore del taglio queste funzioni hanno valori complessi coniugati (nell'espressione (128,3) $A(E)$ e $B(E)$ sono prese sul bordo superiore del taglio).

Chiameremo il piano complesso cosí tagliato *foglio fisico* della superficie di Riemann. In accordo con la nostra definizione in tutto questo foglio abbiamo

$$\operatorname{Re}\sqrt{-E} > 0. \tag{128,5}$$

In particolare, sul bordo superiore del taglio la grandezza $\sqrt{-E}$ cosí definita diventa $-i\sqrt{E}$[1]).

Nella (128,3) i fattori e^{ikr} ed e^{-ikr}, e con essi i due termini di χ, sono dello stesso ordine di grandezza; l'espressione asintotica della forma (128,3) è quindi sempre legittima. In tutto il resto del foglio fisico il primo termine nella (128,1) diminuisce esponenzialmente, e il secondo cresce per $r \to \infty$ (in forza della (128,5)). Quindi i due termini nella (128,1) risultano di diversi ordini di grandezza, e questa espressione, come forma asintotica della funzione d'onda, può risultare illegittima: un termine piccolo sul fondo di uno grande può risultare di una precisione inammissibile. Perché l'espressione (128,1) sia legittima, il rapporto del termine piccolo al grande non deve essere inferiore all'ordine di grandezza relativo dell'energia potenziale (U/E) che si trascura nell'equazione di Schrödinger nel passaggio alla regione asintotica. In altre parole, il campo $U(r)$ deve soddisfare la condizione: $U(r)$ decresce per $r \to \infty$ piú rapidamente di

$$\exp\left(-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} r \operatorname{Re}\sqrt{-E}\right). \tag{128,6}$$

Se è soddisfatta questa condizione, l'espressione asintotica della forma (128,1) è valida in tutto il foglio fisico. Essendo soluzione di un'equazione con coefficienti finiti, essa non ha singolarità in E. Questo significa che le funzioni $A(E)$ e $B(E)$ sono regolari in tutto il foglio fisico, escluso il punto $E = 0$; quest' ultimo, come origine del taglio, è un punto di diramazione di queste funzioni.

Agli stati legati della particella nel campo $U(r)$ corrispondono le funzioni d'onda che si annullano per $r \to \infty$. Questo significa che il secondo termine nella (128,1) deve mancare, cioè ai livelli energetici discreti corrispondono gli zeri della funzione $B(E)$. Poiché l'equazione di Schrödinger ha solo autovalori reali, tutti gli zeri della $B(E)$ nel foglio fisico sono reali (e disposti sulla parte negativa dell'asse reale).

---

[1]) Dappertutto in questo paragrafo studieremo le proprietà dell'ampiezza di diffusione sul foglio fisico. In seguito, però, dovremo considerare in certi casi anche un secondo foglio *non fisico* della superficie di Riemann (vedi § 134). In questo foglio si ha

$$\operatorname{Re}\sqrt{-E} < 0. \tag{128,5a}$$

Il passaggio dal semiasse positivo al foglio non fisico viene eseguito direttamente in basso, attraverso il taglio.

Le funzioni $A(E)$ e $B(E)$ per $E > 0$ sono legate direttamente all'ampiezza di diffusione nel campo $U(r)$. Infatti, confrontando la (128,3) con l'espressione asintotica di χ scritta nella forma (33,20)

$$\chi = \text{costante}\,[e^{i(kr+\delta_0)} - e^{-i(kr+\delta_0)}], \tag{128,7}$$

vediamo che

$$-\frac{A(E)}{B(E)} = e^{2i\delta_0(E)}. \tag{128,8}$$

Quanto all'ampiezza di diffusione con momento $l = 0$, essa, secondo la (123,15), è

$$f_0 = \frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_0} - 1) = \frac{\hbar}{2\sqrt{-2mE}}\left(\frac{A}{B} + 1\right); \tag{128,9}$$

A e B sono presi sul bordo superiore del taglio.

Considerando ora l'ampiezza di diffusione come funzione di E in tutto il foglio fisico, vediamo che i livelli energetici discreti sono poli semplici dell'ampiezza. Se il campo $U(r)$ soddisfa la condizione (128,6), allora, in accordo con quanto detto sopra, l'ampiezza di diffusione non ha altri punti singolari[1]).

Calcoliamo il residuo dell'ampiezza di diffusione nel polo che essa ha in un certo livello energetico discreto $E = E_0 < 0$. Scriviamo a tale scopo le equazioni cui soddisfano la funzione χ e la sua derivata rispetto all'energia:

$$\chi'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\chi = 0, \quad \left(\frac{\partial\chi}{\partial E}\right)'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\frac{\partial\chi}{\partial E} = -\frac{2m}{\hbar^2}\chi.$$

Moltiplicando la prima per $\partial\chi/\partial E$ e la seconda per χ, sottraendo membro a membro l'una dall'altra e integrando in dr, otteniamo

$$\chi'\frac{\partial\chi}{\partial E} - \chi\left(\frac{\partial\chi}{\partial E}\right)' = \frac{2m}{\hbar^2}\int_0^r \chi^2\,dr. \tag{128,10}$$

Applichiamo questa relazione quando $E = E_0$ e $r \to \infty$. L'integrale nel secondo membro dell'uguaglianza diventa l'unità per $r \to \infty$, se la funzione d'onda dello stato legato è normalizzata con la condizione solita $\int \chi^2\,dr = 1$. Nel primo membro sostituiamo invece χ dalla (128,1), tenendo conto che nell'intorno del punto $E = E_0$ si ha

$$A(E) \approx A(E_0) \equiv A_0, \quad B(E) \approx (E + |E_0|)\left.\frac{dB}{dE}\right|_{E=E_0} \equiv \beta(E + |E_0|).$$

Otteniamo infine $\beta = -\dfrac{1}{A_0\hbar}\sqrt{\dfrac{m}{2|E_0|}}$.

---

[1]) Tranne il punto $E = 0$ che è singolare a causa della singolarità di cui sopra delle funzioni $A(E)$ e $B(E)$. Ma l'ampiezza di diffusione resta finita per $E \to 0$ (vedi § 132). Per brevità non ricorderemo in seguito questa restrizione.

Queste espressioni ci permettono di trovare che vicino al punto $E = E_0$ il termine principale nell'ampiezza di diffusione (coincidente con l'ampiezza per $l = 0$) ha la forma seguente:

$$f = -\frac{\hbar^2 A_0^2}{2m} \frac{1}{E + |E_0|}. \tag{128,11}$$

In tal modo, il residuo dell'ampiezza di diffusione in un livello discreto è determinato dal coefficiente A_0 nell'espressione asintotica

$$\chi = A_0 \exp\left(-\frac{\sqrt{2m|E_0|}}{\hbar} r\right) \tag{128,12}$$

della funzione d'onda normalizzata dello stato stazionario corrispondente.

Tornando allo studio delle proprietà analitiche dell'ampiezza di diffusione, consideriamo i casi in cui la condizione (128,6) non è soddisfatta. In tali campi, solo il termine crescente nell'espressione (128,1) partecipa correttamente alla forma asintotica della soluzione dell'equazione di Schrödinger in tutto il foglio fisico. Di conseguenza, si può affermare, come precedentemente, che la funzione $B(E)$ non ha singolarità.

Quanto alla funzione $A(E)$, essa può essere definita in queste condizioni nel piano complesso solo come prolungamento analitico di una funzione che rappresenta il coefficiente nell'espressione asintotica di χ sul semiasse reale positivo dove i due termini di χ sono legittimi. Ma questo prolungamento dà in generale risultati diversi a seconda che lo si faccia a partire dal bordo superiore o dal bordo inferiore del taglio. Per assicurare la monodromia conveniamo di definire $A(E)$ nel semipiano superiore e inferiore come il prolungamento analitico a partire, rispettivamente, dalla parte superiore e dalla parte inferiore del semiasse positivo; quanto al taglio, esso deve, in generale, essere esteso a tutto l'asse reale. La funzione cosí definita gode, come precedentemente, della proprietà $A(E^*) = A^*(E)$, ma, in generale, non è reale né a destra né a sinistra dell'asse reale. Essa può anche avere, in linea di principio, delle singolarità.

Mostriamo però che esiste, malgrado ciò, una categoria di campi per cui la funzione $A(E)$ non possiede delle singolarità all'interno del foglio fisico, benché la condizione (128,6) non sia soddisfatta.

Considereremo a questo scopo χ come funzione della variabile complessa r per un valore dato (complesso) di E. È sufficiente allora limitarsi ai valori di E nel semipiano superiore, in quanto i valori della funzione $A(E)$ in entrambi i semipiani sono complessi coniugati. Per i valori di r, per cui Er^2 è un numero reale positivo, i due termini della funzione d'onda (128,1) sono dello stesso ordine, cioè ritorniamo alla situazione che si presenta per $E > 0$ e per r reali, quando i due termini nell'espressione asintotica di χ sono legittimi

per un campo qualsiasi $U(r)$ tendente a zero all'infinito. Si può perciò affermare che $A(E)$ non può avere punti singolari per quei valori di E per cui $U(r) \to 0$, quando r tende verso l'infinito lungo il raggio in cui $Er^2 > 0$. Quando E prende tutti i valori nel semipiano superiore, la condizione $Er^2 > 0$ seleziona il quadrante inferiore destro del piano della variabile complessa r. In tal modo, arriviamo alla conclusione che $A(E)$ non ha singolarità all'interno del foglio fisico nei casi in cui $U(r)$ soddifa la condizione[1])

$$U(r) \to 0 \text{ quando } r \to \infty \text{ nel semipiano destro} \qquad (128,13)$$

(*L. D. Landau*, 1961).

Le condizioni (128,6) e (128,13) abbracciano una categoria molto ampia di campi. Su può quindi dire che l'ampiezza di diffusione non ha, come regola, delle singolarità nei due semipiani. Sul semiasse reale negativo (appartenente al foglio fisico in assenza di taglio su questo semiasse) l'ampiezza di diffusione ha dei poli corrispondenti alle energie degli stati legati; se vi è taglio, in essi possono trovarsi anche altre singolarità.

Quest'ultimo caso si ha, in particolare, per campi della forma

$$U = \text{costante} \cdot r^n e^{-r/a} \qquad (128,14)$$

(con n qualsiasi). Sul segmento $0 < -E < \hbar^2/8ma^2$ del semiasse negativo la condizione (128,6) è soddisfatta, cosicché non c'è bisogno di taglio, e l'ampiezza di diffusione ha qui solo dei poli corrispondenti agli stati legati. Sulla parte restante del semiasse negativo vi possono essere anche poli *superflui* e altre singolarità (*S. T. Ma*, 1946). La loro comparsa è dovuta al fatto che la funzione (128,14) cessa di tendere a zero, quando r tende all'infinito lungo il raggio sul quale $Er^2 > 0$, non appena E capita al di sotto del semiasse negativo (cioè il raggio indicato va a sinistra oltre l'asse immaginario del piano della variabile complessa r).

Consideriamo ora le proprietà analitiche dell'ampiezza di diffusione per $|E| \to \infty$. Quando $E \to +\infty$ lungo l'asse reale, è valida l'approssimazione di Born, e l'ampiezza di diffusione tende a zero. Secondo quanto detto prima, la stessa situazione si presenta quando E tende all'infinito nel piano complesso lungo una retta $\arg E =$ $=$ costante, se si considerano valori complessi di r tali per cui $Er^2 > 0$. Se $U \to 0$ quando $r \to \infty$ lungo la retta $\arg r = -\frac{1}{2} \arg E$ e quando $U(r)$ non ha punti singolari su questa retta, allora la condizione di applicabilità dell'approssimazione di Born è soddisfatta,

---

[1]) Essendo $U(r)$ reale sull'asse reale, vale l'uguaglianza $U(r^*) = U^*(r)$; il fatto che la condizione (128,13) è soddisfatta nel quadrante inferiore destro significa quindi automaticamente che essa è soddisfatta in tutto il semipiano destro.

e l'ampiezza di diffusione tende, come prima, a zero. Quando arg E prende tutti i valori da 0 a π, arg r prende i valori da 0 a $-\pi/2$.

Arriviamo pertanto alla conclusione che l'ampiezza di diffusione tende a zero all'infinito in tutte le direzioni nel piano E se la funzione $U(r)$ non ha delle singolarità nel semipiano destro r e tende a zero all'infinito.

Anche se abbiamo sempre parlato sopra di una diffusione con momento $l = 0$, in realtà, però, tutti i risultati ottenuti sono validi anche per le ampiezze di diffusione parziali con qualsiasi momento diverso da zero. La sola differenza nel procedimento è che bisognerebbe scrivere in luogo dei fattori $e^{\pm ikr}$ nelle espressioni asintotiche di χ le funzioni d'onda radiali esatte del moto libero (33,16)[1].

Per $l \neq 0$ c'è da apportare qualche modifica nelle formule (128,9) e (128,11). Invece della (128,7) abbiamo ora

$$\chi_l = rR_l = \text{costante} \cdot \left\{ \exp\left[i\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right)\right] - \right.$$
$$\left. - \exp\left[-i\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right)\right]\right\} \qquad (128,15)$$

e per l'ampiezza parziale f_l (definita secondo la (123,15)) otteniamo

$$f_l = \frac{\hbar}{2\sqrt{-2mE}}\left[(-1)^l \frac{A}{B} + 1\right]. \qquad (128,16)$$

Il termine principale nell'ampiezza di diffusione vicino al livello $E = E_0$ con momento l è dato, invece che dalla (128,11), dalla formula

$$f \approx (2l+1)\, f_l P_l(\cos\theta) =$$
$$= (-1)^{l+1} \frac{\hbar^2 A_0^2}{2m} \frac{1}{E + |E_0|} (2l+1)\, P_l(\cos\theta). \qquad (128,17)$$

§ 129. *Relazione di dispersione*

Abbiamo studiato nel paragrafo precedente le proprietà analitiche delle ampiezze di diffusione parziali con dati valori di l. Abbiamo visto che queste proprietà sono complicate dalla possibilità che appaiano singolarità « ridondanti » e irregolarità all'infinito. Le stesse proprietà ha, evidentemente, anche l'ampiezza totale considerata come funzione dell'energia per dati valori dell'angolo di diffusione. Un'eccezione è costituita dall'ampiezza di diffusione ad angolo zero. Come mostreremo ora, le sue proprietà analitiche sono molto piú semplici.

[1]) L'uso della forma limite (33,17) di queste funzioni è ammissibile solo per $E > 0$; nel resto del piano E, dove i due termini in χ sono di ordine di grandezza diverso, l'uso di queste espressioni limite introdurrebbe in χ un errore, in generale, piú grande dell'errore che si commetta trascurando U nell'equazione di Schrödinger.

Scrivendo l'equazione di Schrödinger per la funzione d'onda della particella diffusa nella forma

$$\Delta\psi + k^2\psi = \frac{2mU}{\hbar^2}\psi, \tag{129,1}$$

la considereremo formalmente come un'equazione d'onda con secondo membro, cioè come un'equazione nota dall'elettrodinamica dei potenziali ritardati.

La soluzione di questa equazione descrivente la « radiazione » in una certa direzione $\mathbf{k}'$ a grandi distanze R_0 dal centro ha, come è noto, la forma seguente (vedi vol. II, *Teoria dei campi*, § 66):

$$\psi_{\text{diff}} = -\frac{1}{4\pi}\frac{e^{ikR_0}}{R_0}\int \frac{2mU}{\hbar^2}\psi e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}}\,dV. \tag{129,2}$$

Nel nostro caso questa espressione rappresenta la funzione d'onda della particella diffusa, e il coefficiente di e^{ikR_0}/R_0 è l'ampiezza di diffusione $f(\theta, E)$. In particolare, ponendo $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$ ($\mathbf{k}$ è il vettore d'onda della particella incidente), otteniamo l'ampiezza di diffusione ad angolo 0:

$$f(0, E) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int U\psi e^{-ikz}\,dV \tag{129,3}$$

(l'asse z è diretto secondo $\mathbf{k}$). Questa espressione ha, ovviamente, solo un senso formale, poiché nell'espressione integranda compare di nuovo la funzione d'onda incognita. Essa permette, però, di trarre alcune conclusioni sulle proprietà analitiche della grandezza $f(0, E)$ come funzione dell'energia E[1]).

La funzione ψ sotto il segno d'integrale è composta, per r grandi, di due parti: di un'onda incidente e di un'onda divergente. Quest'ultima è proporzionale a e^{ikr}, cosicché la parte corrispondente dell'integrale contiene nell'espressione integranda $e^{ik(r-z)}$. D'altra parte, nel passare al piano complesso (dal bordo superiore del taglio lungo il semiasse positivo) ik va sostituito con $-\sqrt{-2mE/\hbar}$, e in tutto il foglio fisico si ha $\operatorname{Re}\sqrt{-E} > 0$. Poiché $r \geqslant z$, allora $\operatorname{Re}[ik(r-z)] < 0$ e l'integrale converge per ogni E complesso. Quanto all'onda incidente in ψ, proporzionale a e^{ikz}, nella parte corrispondente dell'integrale i fattori esponenziali si cancellano, cosicché anche questa parte converge.

La funzione ψ nell'integrale (129,3) è definita univocamente per qualsiasi E complessa come soluzione dell'equazione di Schrödinger contenente, oltre all'onda piana, solo una parte che (per $r \to \infty$) si attenua. Quindi anche tutto l'integrale convergente (129,2) è definito univocamente, cosicché le sue singolarità possono comparire

---

[1]) Si sottintende, ovviamente, che il campo $U(r)$ decresce per $r \to \infty$ abbastanza rapidamente perché $f(0, E)$ (per $E > 0$) possa esistere (vedi § 124).

solo se ψ diventa infinita. Quest'ultima circostanza si manifesta nei livelli energetici discreti[1]).

È facile anche vedere che $f(0, E)$ resta finita per $|E| \to \infty$. Per grandi $|E|$, nell'equazione di Schrödinger (129,1) si può trascurare il termine contenente U, cosicché in ψ resta solo l'onda piana: $\psi \sim e^{ikz}$. Come risultato l'integrale (129,2) diventa

$$f(0, \infty) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int U\, dV,$$

e coincide quindi, come doveva essere, con l'ampiezza di Born (126,4) di diffusione ad angolo 0 ($q = 0$); la indichiamo con $f_B(0)$.

Siamo cosí arrivati alla conclusione che l'ampiezza di diffusione ad angolo 0 è regolare in tutto il foglio fisico (anche all'infinito), escludendo solo i dovuti poli sul semiasse reale negativo corrispondenti ai livelli energetici discreti[2]).

Consideriamo l'integrale

$$\frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{f(0, E') - f_B}{E' - E}\, dE', \qquad (129,4)$$

esteso al contorno rappresentato nella fig. 46, che è formato da una circonferenza infinitamente lontana e da un cammino attorno al taglio lungo il semiasse reale positivo. L'integrale sulla circonferenza si annulla, poiché $f(0, \infty) - f_B = 0$. Quanto all'integrazione sui due bordi del taglio, essa dà

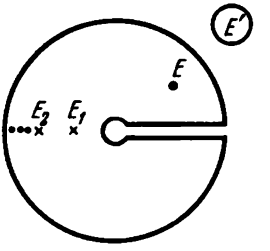


Fig. 46

$$\frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\operatorname{Im} f(0, E')}{E' - E}\, dE';$$

---

[1]) Per evitare malintesi, sottolineiamo che si tratta qui della funzione d'onda totale del sistema ψ normalizzata con la condizione di uguaglianza all'unità del coefficiente dell'onda piana nella sua espressione asintotica (vedi (123,3)). Nel paragrafo precedente abbiamo considerato soltanto le parti (ψ_l) della funzione d'onda corrispondenti a valori determinati di l, supponendo le ψ_l normalizzate con qualche condizione arbitraria. Se sviluppiamo la funzione d'onda totale ψ in funzioni ψ_l, queste ultime entreranno in ψ con coefficienti proporzionali a $1/B_l$; cosí, la funzione (128,3) con $l = 0$ deve entrare in ψ nella forma

$$\frac{\text{costante}}{r} \frac{1}{B} [(A + B)\, e^{ikr} - 2iB \operatorname{sen} kr].$$

Quindi ψ diventa infinita negli zeri delle funzioni $B_l(E)$, cioè nei livelli energetici discreti.

[2]) L'idea della dimostrazione esposta appartiene a *L. D. Faddeev* (1958).

dove abbiamo tenuto conto del fatto che, secondo la definizione accettata nel § 128, l'ampiezza di diffusione fisica viene data per i valori reali positivi di E sul bordo superiore del taglio, e ha valori complessi coniugati sul bordo inferiore.

D'altra parte, secondo il teorema di Cauchy, l'integrale (129,4) è uguale alla somma $f(0, E) - f_B$ e dei residui R_n dell'espressione integranda della funzione $f(0, E')$ in tutti i poli $E' = E_n$, dove E_n sono valori discreti dell'energia, questi residui sono determinati mediante la formula (128,17) e sono uguali a

$$R_n = \frac{d_n}{E_n - E}, \quad d_n = -(-1)^{l_n}(2l_n + 1)\frac{\hbar^2 A_{0n}^2}{2m} \qquad (129,5)$$

(l_n è il momento dello stato con energia E_n).

Otteniamo cosí

$$f(0, E) = f_B + \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \frac{\operatorname{Im} f(0, E')}{E' - E} dE' + \sum_n \frac{d_n}{E - E_n}. \qquad (129,6)$$

Questa è la cosiddetta *relazione di dispersione* che determina $f(0, E)$ in qualsiasi punto del foglio fisico se sono noti i valori della sua parte immaginaria per $E > 0$ (*D. Wong*, 1957; *N. N. Khuri*, 1957).

Quando il punto E tende verso il bordo superiore del taglio, l'integrale lungo l'asse reale nella (129,6) deve essere preso aggirando il

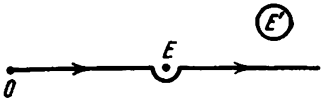


Fig. 47

polo $E' = E$ dal basso; se questo aggiramento è eseguito su una semicirconferenza infinitesima (fig. 47), la parte corrispondente dell'integrale dà nel secondo membro dell'equazione (129,6) il contributo $i \operatorname{Im} f(0, E)$, mentre il resto dell'integrale da 0 a ∞ deve essere inteso nel senso di valore principale. Otteniamo finalmente la formula

$$\operatorname{Re} f(0, E) = f_B + \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \frac{\operatorname{Im} f(0; E')}{E' - E} dE' + \sum_n \frac{d_n}{E - E_n}, \qquad (129,7)$$

che determina per $E > 0$ la parte reale dell'ampiezza di diffusione ad angolo 0 mediante la sua parte immaginaria. Ricordiamo che quest'ultima, secondo la (125,9), è legata direttamente alla sezione totale di diffusione.

§ 130. *Ampiezza di diffusione nella rappresentazione* **p**

Nel concetto di ampiezza di diffusione figurano solo le direzioni della quantità di moto iniziale e della quantità di moto finale della particella diffusa. È quindi naturale che si possa arrivare a questo concetto anche formulando il problema della diffusione nella rappresentazione **p** dove non si pone il problema della distribuzione spaziale di tutto il processo. Mostriamo come questo possa essere fatto.

Prima di tutto, riduciamo alla rappresentazione **p** l'equazione di Schrödinger iniziale

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{r})+[U(\mathbf{r})-E]\,\psi(\mathbf{r})=0, \tag{130,1}$$

passando dalle funzioni d'onda delle coordinate alle funzioni delle quantità di moto, cioè alle componenti di Fourier

$$a(\mathbf{q})=\int\psi(\mathbf{r})\,e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}\,dV. \tag{130,2}$$

Viceversa,

$$\psi(\mathbf{r})=\int a(\mathbf{q})\,e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}\frac{d^3q}{(2\pi)^3}. \tag{130,3}$$

Moltiplichiamo l'equazione (130,1) per $e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}$ e integriamo in dV. Dopo aver integrato per parti due volte nel primo termine otteniamo

$$\int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}\Delta\psi(\mathbf{r})\,dV=\int\psi(\mathbf{r})\,\Delta e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}\,dV=-\mathbf{q}^2a(\mathbf{q}).$$

Nel secondo termine, sostituendovi $\psi(\mathbf{r})$ nella forma (130,3) otteniamo

$$\int U(\mathbf{r})\,\psi(\mathbf{r})\,e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}\,dV=\int\int U(\mathbf{r})\,e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}a(\mathbf{q}')\,e^{i\mathbf{q}'\mathbf{r}}\,dV\frac{d^3q'}{(2\pi)^3}=$$
$$=\int U(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\,a(\mathbf{q}')\frac{d^3q'}{(2\pi)^3},$$

dove $U(\mathbf{q})$ è la componente di Fourier del campo $U(\mathbf{r})$[1]:

$$U(\mathbf{q})=\int U(\mathbf{r})\,e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}\,dV.$$

Cosí, l'equazione di Schrödinger nella rappresentazione **p** prende la forma

$$\left(\frac{\hbar^2q^2}{2m}-E\right)a(\mathbf{q})+\int U(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\,a(\mathbf{q}')\frac{d^3q'}{(2\pi)^3}=0. \tag{130,4}$$

Richiamiamo l'attenzione sul fatto che questa equazione è un'equazione integrale e non differenziale.

---

[1]) Per comodità, scriviamo **q** sotto forma di argomento della componente di Fourier invece di apporlo come indice.

Rappresentiamo la funzione d'onda che descrive la diffusione delle particelle con quantità di moto $\hbar\mathbf{k}$ nella forma

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{kr}} + \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{130,5}$$

dove $\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ è una funzione che asintoticamente ha la forma di un'onda sferica divergente (per $r \to \infty$). La sua componente di Fourier è

$$a_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) = (2\pi)^3\,\delta(\mathbf{q}-\mathbf{k}) + \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}), \tag{130,6}$$

e la sostituzione nella (130,4) dà l'equazione seguente per la funzione $\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{q})$[1]:

$$\frac{\hbar^2}{2m}(k^2-q^2)\,\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) = U(\mathbf{q}-\mathbf{k}) + \int U(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\,\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}')\,\frac{d^3q'}{(2\pi)^3}. \tag{130,7}$$

È opportuno trasformare questa equazione introducendo in luogo di $\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{q})$ un'altra funzione incognita secondo la definizione

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) = \frac{2m}{\hbar^2}\,\frac{F(\mathbf{k},\mathbf{q})}{q^2-k^2-i0}. \tag{130,8}$$

Si elimina cosí la singolarità per $q^2 = k^2$ nei coefficienti dell'equazione (130,7) che assume quindi la forma

$$F(\mathbf{k},\mathbf{q}) = -U(\mathbf{q}-\mathbf{k}) - \frac{2m}{\hbar^2}\int \frac{U(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\,F(\mathbf{k},\mathbf{q}')}{q'^2-k^2-i0}\,\frac{d^3q'}{(2\pi)^3}. \tag{130,9}$$

Il termine $i0$ (che esprime il limite $i\delta$ per $\delta \to +0$) è stato introdotto nella definizione (130,8) per dare un significato preciso all'integrale nella (130,9); esso determina il modo in cui si deve aggirare il polo $q'^2 = k^2$ (cfr. § 43). Mostriamo che è proprio questo il modo giusto di aggirare il polo che porta alla forma asintotica richiesta della funzione

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{2m}{\hbar^2}\int \frac{F(\mathbf{k},\mathbf{q})\,e^{i\mathbf{qr}}}{q^2-k^2-i0}\,\frac{d^3q}{(2\pi)^3}. \tag{130,10}$$

Scriviamo a questo scopo $d^3q = q^2\,dq\,do_{\mathbf{q}}$ e integriamo prima di tutto in $do_{\mathbf{q}}$ secondo le direzioni del vettore $\mathbf{q}$ rispetto a $\mathbf{r}$. Un'integrazione di questo tipo è stata già eseguita nella trasformazione del primo termine nella (125,2); essa conduce (nella regione dei grandi r) all'espressione

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -\frac{2m}{\hbar^2}\,\frac{2\pi i}{r}\int_0^\infty \frac{F(\mathbf{k},q\mathbf{n}')\,e^{iqr} - F(\mathbf{k},-q\mathbf{n}')\,e^{-iqr}}{q^2-k^2-i0}\,\frac{q\,dq}{(2\pi^3)}$$

---

[1]) Secondo le proprietà della funzione δ, il prodotto $(q^2-k^2)\,\delta(\mathbf{q}-\mathbf{k})$ moltiplicato per una funzione arbitraria $f(\mathbf{q})$ (non avente singolarità per $\mathbf{q}-\mathbf{k}$) e integrata in d^3q dà zero. In questo senso il prodotto $(q^2-k^2)\cdot\delta(\mathbf{q}-\mathbf{k})$ è identicamente uguale a zero.

(dove $\mathbf{n}' = \mathbf{r}/r$), ossia

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -\frac{im}{2\pi^2\hbar^2 r}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{F(\mathbf{k}, q\mathbf{n}')\,e^{iqr}q\,dq}{q^2-k^2-i0}.$$

L'espressione integranda ha dei poli nei punti $q = k + i0$ e $q = -k - i0$ che vanno aggirati nell'integrazione (nel piano della variabile complessa q), rispettivamente dal disotto e dal disopra (fig. 48, *a*). Spostiamo un po'il cammino di integrazione nel

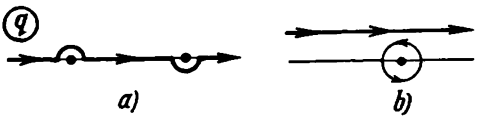


Fig. 48

semipiano superiore, sostituendolo con una retta parallela all'asse reale e con un contorno chiuso che delimita il polo $q = k$ (fig. 48,*b*). L'integrale sulla retta si annulla per $r \to \infty$ (poiché l'espressione integranda contiene il fattore $\exp(-r\,\mathrm{Im}\,q)$), e l'integrale sul cammino chiuso è determinato dal residuo dell'espressione integranda nel polo $q = k$ (moltiplicato per $2\pi i$); otteniamo finalmente

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{m}{2\pi\hbar^2}\frac{e^{ikr}}{r}F(k\mathbf{n}, k\mathbf{n}') \qquad (130,11)$$

($\mathbf{n}$ è il vettore unità nella direzione $\mathbf{k}$). Abbiamo ottenuto la forma asintotica richiesta della funzione d'onda con l'ampiezza di diffusione

$$f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = \frac{m}{2\pi\hbar^2}F(k\mathbf{n}, k\mathbf{n}'). \qquad (130,12)$$

In tal modo, l'ampiezza di diffusione è determinata dal valore, per $q = k$, della funzione $F(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ che soddisfa l'equazione integrale (130,9).

Nel caso in cui è applicabile la teoria delle perturbazioni, l'equazione (130,9) si risolve facilmente con iterazioni successive. In prima approssimazione, omettendo tutto il termine integrale, otteniamo $F(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = -U(\mathbf{q} - \mathbf{k})$. In seconda approssimazione sostituiamo nel termine integrale l'espressione $F(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ della prima approssimazione; per l'ampiezza di diffusione (130,12) troviamo allora (modificando un po' le notazioni delle variabili)

$$f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\left\{U(\mathbf{k}'-\mathbf{k}) + \frac{2m}{\hbar^2}\int\frac{U(\mathbf{k}'-\mathbf{k}'')\,U(\mathbf{k}''-\mathbf{k})}{k^2-k''^2+i0}\frac{d^3k''}{(2\pi)^3}\right\}. \qquad (130,13)$$

con $\mathbf{k} = k\mathbf{n}$, $\mathbf{k}' = k\mathbf{n}'$. Il primo termine coincide con la formula (126,4) della prima approssimazione di Born, e il secondo termine dà un contributo del secondo ordine all'ampiezza di diffusione[1]).

Dalla (130,13) risulta evidente il fatto già ricordato nel § 126 e cioè che l'ampiezza di diffusione perde, già in seconda approssimazione, la proprietà di simmetria (126,8). A prima vista può sembrare che il termine integrale nella (130,13) sia anch'esso simmetrico rispetto allo scambio dello stato iniziale e di quello finale. Ma in realtà tale simmetria manca, perché passando l'espressione complessa coniugata cambia il contorno di integrazione (la direzione dell'aggiramento del polo).

§ 131. *Diffusione ad alte energie*

Se l'energia potenziale non è piccola rispetto a $\hbar^2/ma^2$ (dove a è, come al solito, il raggio d'azione del campo), è possibile allora una situazione in cui l'energia delle particelle diffuse sia cosí grande che

$$|U| \ll E \sim \frac{\hbar^2}{ma^2}(ka)^2, \tag{131,1}$$

e nello stesso tempo anche

$$|U| \gtrsim \frac{\hbar^2}{ma^2}ka = \frac{\hbar v}{a}; \tag{131,2}$$

è ovvio che si sottintende che

$$ka \gg 1. \tag{131,3}$$

In questo caso abbiamo una diffusione di particelle veloci alla quale, però, l'approssimazione di Born è inapplicabile (non essendo soddisfatta nessuna delle condizioni (126,1)-(126,2)).

Per studiare questo caso, si può ricorrere all'espressione della funzione d'onda nella forma (45,9)

$$\psi = e^{ikz}F(\mathbf{r}), \quad F(\mathbf{r}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar v}\int_{-\infty}^{z} U\,dz\right), \tag{131,4}$$

per la cui applicabilità è sufficiente la condizione $|U| \ll E$. È stato osservato nel § 45 che questa espressione è valida solo per $z \ll ka^2$; quindi essa non può essere direttamente estesa a quelle distanze per cui esiste già l'espressione asintotica (123,3). Ma di questo non c'è bisogno: per calcolare l'ampiezza di diffusione, è sufficiente conoscere

---

[1]) È ovvio che questo risultato si può facilmente ottenere senza passare alla rappresentazione **p**: il fatto che la formula di seconda approssimazione si distingue dalla formula di prima approssimazione per la sostituzione di $U(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$ con l'espressione fra parentesi graffe nella (130,13) è evidente dal confronto delle formule (43,1) e (43,6).

la funzione d'onda a distanze z tali che $a \ll z \ll ka^2$; allora l'integrale nell'esponente di $F(\mathbf{r})$ può già essere esteso fino all'inifinito:

$$\psi = e^{ikz} S(\boldsymbol{\rho}), \tag{131,5}$$

dove abbiamo introdotto la notazione

$$S(\boldsymbol{\rho}) = \exp[2i\delta(\boldsymbol{\rho})], \quad \delta(\boldsymbol{\rho}) = -\frac{1}{2\hbar v}\int_{-\infty}^{\infty} U\,dz \tag{131,6}$$

($\boldsymbol{\rho}$ è il raggio vettore nel piano xy).

La diffusione di particelle veloci avviene essenzialmente ad angoli piccoli. Noi considereremo proprio questi angoli. La variazione della quantità di moto $\hbar\mathbf{q}$ è relativamente piccola ($q \ll k$), e si può perciò considerare il vettore $\mathbf{q}$ perpendicolare al vettore d'onda della particella incidente $\mathbf{k}$, cioè appartenente al piano xy. L'onda diffusa si ottiene sottraendo dalla (131,5) l'onda incidente e^{ikz} (la funzione (131,4) per $z = -\infty$). Quanto all'ampiezza di diffusione con il vettore d'onda $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$, essa è proporzionale alla corrispondente componente di Fourier dell'onda diffusa[1]):

$$f \sim \int [S(\boldsymbol{\rho}) - 1]\, e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}} d^2\rho$$

($d^2\rho = dx\,dy$). Il coefficiente di proporzionalità in questa espressione si può ottenere poi confrontando con il caso limite dell'approssimazione di Born (vedi piú avanti).

Il calcolo si può eseguire anche con un altro metodo che dà immediatamente un'espressione ben determinata. A tale scopo usiamo la formula (129,2) sostituendovi ψ dalla (131,4). Osservando che, secondo la (45,8) si ha

$$\frac{2m}{\hbar^2} UF = 2ik\frac{\partial F}{\partial z},$$

otteniamo per l'ampiezza di diffusione (il coefficiente di e^{ikR_0}/R_0)

$$f = \frac{k}{2\pi i}\int \frac{\partial F}{\partial z} e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}}\, dx\, dy\, dz =$$

$$= \frac{k}{2\pi i}\int [F(z=\infty) - F(z=-\infty)]\, e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}}\, dx\, dy.$$

---

[1]) Tale procedimento per la determinazione dell'ampiezza di diffusione è analogo al metodo applicato nello studio della diffrazione di Fraunhofer (vedi vol. II, *Teoria dei campi*, § 61). Osserviamo che è proprio a causa degli effetti di diffrazione che la formula (131,4) per $z \gtrsim ka^2$ diventa inapplicabile.

Sostituendo l'espressione di F, otteniamo finalmente[1])

$$f = \frac{k}{2\pi i} \int [S(\rho) - 1]\, e^{-i\mathbf{q}\rho} d^2\rho. \qquad (131,7)$$

Se l'energia è cosí grande che $\delta \sim |U| a/\hbar v \ll 1$, è applicabile allora l'approssimazione di Born. Infatti, sviluppando $S - 1 \sim \sim 2i\delta$, ricaviamo dalla (131,7)

$$f = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int U e^{-i\mathbf{q}\rho} d^2\rho\, dz$$

in accordo con la (126,4).

Applicando il teorema ottico (125,9), si può ricavare dalla (131,7) la sezione totale di diffusione. L'ampiezza di diffusione ad angolo zero è il valore di f per $\mathbf{q} = 0$. Quindi troviamo

$$\sigma = \int 2\,\mathrm{Re}\,(1 - S)\, d^2\rho = \int 4 \operatorname{sen}^2 \delta(\rho)\, d^2\rho. \qquad (131,8)$$

L'espressione sotto il segno di integrale si può considerare come sezione di diffusione delle particelle con distanza d'urto compresa nell'intervallo $d^2\rho$[2]).

La formula (131,7) non presuppone che il campo goda di simmetria centrale. È interessante vedere in che modo si possa ottenere questa formula per un campo a simmetria centrale direttamente dalla formula generale esatta (123,11).

Nelle condizioni (131,1)-(131,3) il contributo essenziale nella diffusione è dato dalle ampiezze parziali con grandi l. Quindi per le funzioni d'onda la condizione di quasi-classicità è soddisfatta e questo consente di usare per le δ_l la formula (124,1). Ponendovi $r_0 \approx l/k$, $r^2 = z^2 + l^2/k^2$, otteniamo

$$\delta_l \approx -\frac{m}{\hbar^2} \int_{l/k}^{\infty} \frac{U(r)\, dr}{\sqrt{k^2 - l^2/r^2}} = -\frac{m}{\hbar^2 k} \int_0^{\infty} U\left(\sqrt{z^2 + l^2/k^2}\right) dz,$$

che coincide con il valore della funzione $\delta(\rho)$ (131,6) per $\rho =$

---

[1]) Nel caso bidimensionale l'ampiezza di diffusione in un campo $U(x, z)$ è determinata dalla formula analoga

$$f = \sqrt{\frac{k}{2\pi i}} \int [S(x) - 1]\, e^{-iqx} dx. \qquad (131,7a)$$

Il quadrato $|f|^2 d\theta$ è il rapporto fra la sezione di diffusione e l'unità di lunghezza lungo l'asse y, e θ l'angolo di diffusione nel piano xz (vedi anche la definizione nel problema 6, § 126).

[2]) Nel § 152 le formule (131,7), (131,8) saranno generalizzate al caso della diffusione da parte di un sistema di particelle.

$= l/k$[1]). Inoltre, nell'intervallo dei piccoli angoli ($\theta \ll 1$), i polinomi di Legendre con grandi l possono essere rappresentati nella forma (49,6)

$$P_l(\cos\theta) \approx J_0(\theta l) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{-i\theta l\cos\varphi}d\varphi.$$

Sostituendo quest'espressione nella formula (123,11) e passando dalla somma (su grandi l) all'integrale, otteniamo

$$f = \frac{1}{\pi}\int\int_0^{2\pi} f_l e^{-i\theta l\cos\varphi}\,d\varphi\cdot l\,dl = \frac{k^2}{\pi}\int f_l e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}}d^2\rho, \qquad (131,9)$$

dove $\mathbf{q}$ e $\boldsymbol{\rho}$ sono i vettori bidimensionali con modulo $q = k\theta$, $\rho = l/k$. Infine, sostituendovi f_l nella forma (123,15) con $\delta_l = \delta(l/k)$, torniamo alla formula (131,7).

Notiamo anche che per la diffusione in un campo a simmetria centrale la formula (131,7), dopo l'integrazione rispetto all'angolo polare φ nel piano xy ($d^2\rho = \rho\,d\rho\,d\varphi$), assume la forma

$$f = -ik\int\{\exp[2i\delta(\rho)]-1\}J_0(q\rho)\,\rho\,d\rho. \qquad (131,10)$$

È stato rilevato nel § 126 che l'approssimazione di Born è inapplicabile nella diffusione delle particelle veloci ad angoli grandi se la sezione d'urto risulta esponenzialmente piccola .Nemmeno il metodo qui esposto è applicabile in queste condizioni. In realtà, in tali casi abbiamo a che fare con la situazione quasi-classica alla quale la teoria delle perturbazioni è inapplicabile.

In accordo con le regole generali dell'approssimazione quasi-classica (cfr. §§ 52, 53), l'esponente nella legge esponenziale secondo cui le sezioni di diffusione diminuiscono si può determinare considerando « traiettorie complesse » nella regione del moto classicamente inaccessibile[2]).

---

[1]) La funzione quasi-classica $2\hbar\delta(\rho)$ rappresenta la variazione dell'azione dovuta al campo U quando la particella descrive una traiettoria classica. Per una particella veloce, questa traiettoria può essere considerata come rettilinea, e la $2\delta(\rho)$ coincide allora con la differenza degli integrali d'azione classici

$$\int_{-\infty}^{\infty}\sqrt{k^2-\frac{2m}{\hbar^2}U}\,dz - \int_{-\infty}^{\infty}k\,dz \approx -\frac{m}{\hbar^2 k}\int_{-\infty}^{\infty}U\,dz.$$

In questo senso la funzione $2\delta(\rho)$ ha qui il ruolo che l'eiconale ha nell'ottica geometrica. Nella teoria della diffusione l'approssimazione considerata si chiama perciò spesso approssimazione *dell'eiconale*. Sottolineiamo, però, che l'ampiezza di diffusione non si riduce affatto alla sua espressione quasi-classica, poiché le condizioni $\theta l \gg 1$, $\delta_l \gg 1$, in generale, non sono soddisfatte.

[2]) Per lo studio della questione del fattore che precede l'esponenziale vedi *A. Z. Patašinskij, V. L. Pokrovskij, I. M. Khalatnikov*, JETF, **45**, 989 (1963).

Nel problema classico della diffusione la dipendenza fra l'angolo di deflessione θ della particella nel campo $U(r)$ e il parametro d'urto ρ è data dalla formula

$$\frac{\pi \mp \theta}{2} = \int_{r_0}^{\infty} \frac{\rho\, dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{\rho^2}{r^2} - \frac{U}{E}}}, \tag{131,11}$$

dove r_0, che è la distanza minima dal centro, è la radice dell'equazione

$$1 - \frac{\rho^2}{r^2} - \frac{U}{E} = 0 \tag{131,12}$$

(vedi (127,5)). Il caso che ci interessa corrisponde alla regione degli angoli nei quali una particella classica non potrebbe essere diffusa[1]). A questi angoli corrispondono quindi soluzioni complesse $\rho(\theta)$ dell'equazione (131,11) (con corrispondenti valori complessi di r_0). Mediante la funzione $\rho(\theta)$ cosí trovata e il momento orbitale classico della particella $mv\rho$ si calcola l'azione

$$S(\theta) = mv \int \rho(\theta)\, d\theta \tag{131,13}$$

(dove v è la velocità della particella all'infinito). L'ampiezza di diffusione è

$$f \sim \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \operatorname{Im} S(\theta)\right). \tag{131,14}$$

L'equazione (131,12) ha, in generale, piú di una radice complessa. Si deve prendere per r_0 nella (131,11) quella radice per cui la parte immaginaria positiva $\operatorname{Im} S$ è minima. Inoltre, se la funzione $U(r)$ ha dei punti singolari complessi, anch'essi devono far parte dei valori di r_0[2]) in gioco.

Il contributo principale nell'integrale (131,11) è dato dalla regione $r \sim r_0$. Inoltre, nei casi di grandi energie E, si può trascurare il termine U/E sotto il radicale; l'integrazione ci dà allora

$$\rho = r_0 \cos\frac{\theta}{2}. \tag{131,15}$$

Se r_0 è un punto singolare della funzione $U(r)$, esso dipende solo dalle proprietà del campo, ma non da ρ o da E. Calcolando S secondo la (131,13), troviamo che in questo caso l'ampiezza di diffusione è

$$f \sim \exp\left(-\frac{2mv}{\hbar} \operatorname{sen}\frac{\theta}{2} \operatorname{Im} r_0\right). \tag{131,16}$$

---

[1]) Il metodo esposto è applicabile non soltanto per E grandi, ma anche in tutti i casi di diffusione esponenzialmente piccola.

[2]) Ricordiamo (vedi § 126) che se $U(r)$ ha una singolarità per r reale, la sezione d'urto non decresce, in generale, secondo una legge esponenziale.

Ma se si deve prendere per r_0 una radice dell'equazione (131,12), la forma dell'esponente dipende allora dalle proprietà concrete del campo. Cosí, per la funzione

$$U = U_0 e^{-(r/a)^2}$$

(non avente nessun punto singolare a distanze finite) otteniamo dall'equazione

$$\frac{U}{E} = 1 - \frac{\rho^2}{r^2} \approx \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2}$$

il valore

$$r_0 \approx ia \sqrt{\ln \left(\frac{E}{U_0} \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2} \right)}. \qquad (131,17)$$

Poiché la dipendenza da θ è debole, si può considerare r_0 costante nell'integrazione nella (131,13), e per l'ampiezza di diffusione, si ottiene la formula (131,16) con r_0 dato dalla (131,17).

PROBLEMI

1. Determinare la sezione totale di diffusione da parte di una buca di potenziale rettangolare a simmetria sferica di raggio a e di profondità U_0 che soddisfa la condizione (131,1): $U_0 \ll \hbar^2 k^2/m$.

Soluzione. Abbiamo

$$\int_{-\infty}^{\infty} U\, dz = -2U_0 \sqrt{a^2 - \rho^2}.$$

Secondo la (131,7), l'ampiezza di diffusione in avanti ($\mathbf{q} = 0$) è

$$f(0) = -\frac{ik}{2\pi} \int_0^a \left[\exp\left(\frac{2iU_0}{\hbar v} \sqrt{a^2 - \rho^2} \right) - 1 \right] 2\pi\rho\, d\rho =$$

$$= -ika^2 \int_0^1 (e^{2i\nu x} - 1)\, x\, dx = \frac{ka^2}{2} \left[i - \frac{e^{2i\nu}}{\nu} - \frac{i}{2\nu^2} (e^{2i\nu} - 1) \right],$$

dove $\nu = U_0 a/\hbar v$ è il « parametro di Born ». Usando il teorema ottico (125,9) ricaviamo da cui la sezione totale

$$\sigma = 2\pi a^2 \left[1 + \frac{1}{2\nu^2} - \frac{\operatorname{sen} 2\nu}{\nu} - \frac{\cos 2\nu}{2\nu^2} \right].$$

Nel caso limite (di Born) $\nu \ll 1$, questa espressione dà $\sigma = 2\pi a^2 \nu^2$ in accordo con il problema 1, § 126. Nel caso limite opposto $\nu \gg 1$, si ha semplicemente $\sigma = 2\pi a^2$, cioè il doppio della sezione geometrica. Quest'ultimo risultato ha un significato semplice. Per $\nu \gg 1$, tutte le particelle con distanza d'urto $\rho < a$ vengono diffuse, cioè abbandonano la direzione del fascio incidente. In questo senso la buca si comporta come una sfera « assorbente »; la sezione totale è uguale allora, secondo il principio di Babinet (vedi vol. II, *Teoria dei campi*, fine del § 61), al doppio della sezione di « assorbimento ».

2. Lo stesso problema nel campo $U = U_0 \exp(-r^2/a^2)$.
Soluzione. In questo caso abbiamo

$$\int_{-\infty}^{\infty} U\,dz = a\sqrt{\pi}\,U_0 \exp(-\rho^2/a^2).$$

Ponendo nella (131,7) ed eseguendo nell'integrale una sostituzione esplicita della variabile, otteniamo per l'ampiezza di diffusione ad angolo zero

$$f(0) = -\frac{ika^2}{2}\int_0^{\nu\sqrt{\pi}} (e^{-iu}-1)\frac{du}{u},$$

dove si ha di nuovo $\nu = U_0 a/\hbar v$. Allora la sezione totale è

$$\sigma = 2\pi a^2 \int_0^{\nu\sqrt{\pi}} (1-\cos u)\frac{du}{u}.$$

Per $\nu \ll 1$, l'espressione integranda si riduce a $u/2$, e la sezione è $\sigma = \pi a^2\nu^2/2$ in accordo con i risultati del problema 2, § 126 (per $ka \gg 1$). Per $\nu \gg 1$, scriviamo l'espressione integranda nella forma $(1 - e^{-\lambda u}\cos u)/u$ con piccolo parametro λ che poi si farà tendere a zero. L'integrazione per parti ci dà

$$\int_0^{\nu\sqrt{\pi}} (1-\cos u)\frac{du}{u} \approx \ln(\nu\sqrt{\pi}) - \int_0^{\infty} \ln u \operatorname{sen} u\,du = \ln(\nu\sqrt{\pi}) + C$$

(C è la costante di Eulero). In tal modo,

$$\sigma = 2\pi a^2 \ln(\nu\sqrt{\pi}\,e^C) \quad \text{per } \nu \gg 1.$$

3. Determinare la sezione di diffusione a piccoli angoli degli elettroni in un campo magnetico concentrato in una regione cilindrica di raggio a (*A. Aharonov, D. Bohm*, 1959).

Soluzione. Supponiamo che il campo magnetico sia diretto lungo l'asse y coincidente con l'asse della regione cilindrica, e prendiamo come asse z la direzione degli elettroni incidenti. Allora tutto il quadro della diffusione non dipende dalla coordinata y, e quindi in seguito sarà esaminato il problema bidimensionale nel piano xz.

Fuori dalla regione cilindrica l'intensità del campo è $\mathbf{H} = 0$, ma il potenziale vettoriale è diverso da zero ed è uguale a

$$\mathbf{A} = \frac{\Phi}{2\pi}\nabla\varphi, \tag{1}$$

dove φ è l'angolo polare nel piano xz, e Φ il flusso del campo magnetico; infatti, integrando sull'area di un cerchio di raggio $r > a$ in questo piano, abbiamo

$$\int H\,dx\,dz = \oint \mathbf{A}\,d\mathbf{l} = \frac{\Phi}{2\pi}\varphi\Big|_0^{2\pi} = \Phi.$$

Il potenziale (1) cambia la fase della funzione d'onda (dell'onda piana) degli elettroni; secondo la (111,9) si ottiene

$$\psi = e^{ikz}\exp\left(\frac{ie}{\hbar c}\frac{\Phi}{2\pi}\varphi\right). \tag{2}$$

Questa espressione è però inapplicabile nella regione stretta (di larghezza $\sim a$) lungo il semiasse $z > 0$, perché nell'attraversare la regione del campo il moto delle particelle risulta perturbato dal campo. A ciò è dovuta l'apparente non univocità della funzione (2) quando si aggira l'origine delle coordinate (l'angolo φ subisce un incremento 2π). In realtà, in prossimità del semiasse $z > 0$ si ha una discontinuità (di larghezza finita) dovuta all'inapplicabilità della (2); da ambedue le parti della regione di discontinuità φ ha valori che si differenziano di 2π, ad esempio $\mp\pi$.

Per la diffusione a angoli θ piccoli con basso impulso trasferito $q \approx k\theta$ ($qa \ll 1$, $\theta \ll 1$) sono essenziali le distanze trasversali $x \sim 1/q \gg a$, e si può trascurare la larghezza della discontinuità. Restringendosi alla regione dello spazio $z \gg |x|$, si può anche trascurare in questa regione la dipendenza di ψ da x da ambo le parti dell'asse z; si ha allora[1])

$$\psi = e^{ikz}F(x), \quad F(x) = \begin{cases} \exp(-ie\Phi/2\hbar c), & x > 0, \\ \exp(ie\Phi/2\hbar c), & x < 0. \end{cases} \tag{3}$$

L'ampiezza di diffusione « bidimensionale » è calcolata secondo la formula (131,7a)[2]). Per $q \neq 0$ abbiamo

$$f = \sqrt{\frac{k}{2\pi i}} \left\{ \exp\left(-\frac{ie\Phi}{2\hbar c}\right) \int_0^\infty e^{-iqx}\,dx + \text{h.c.} \right\}.$$

L'integrale si calcola introducendo il fattore $e^{-\lambda x}$ e facendo poi il passaggio al limite per $\lambda \to 0$. Troviamo finalmente

$$f = -\frac{1}{q}\sqrt{\frac{2k}{\pi i}}\,\operatorname{sen}\frac{e\Phi}{2\hbar c}.$$

La sezione di diffusione è quindi

$$d\sigma = |f|^2\,d\theta = \frac{2}{\pi k}\operatorname{sen}^2\frac{e\Phi}{2\hbar c}\,\frac{d\theta}{\theta^2}. \tag{4}$$

Per $e\Phi/\hbar c \ll 1$, si ricava l'espressione

$$d\sigma = \frac{e^2\Phi^2}{2\pi k\hbar^2c^2}\,\frac{d\theta}{\theta^2},$$

corrispondente al caso in cui la teoria delle perturbazioni è applicabile.

Richiamiamo l'attenzione sulla dipendenza periodica della sezione (4) dall'intensità del campo magnetico, nonché sulla divergenza della sezione totale (che si ha quando $\theta \to 0$), benché il campo sia concentrato in una regione finita dello spazio; l'una e l'altra sono dei peculiari effetti quantistici.

§ 132. *Diffusione di particelle lente*

Consideriamo le proprietà della diffusione elastica nel caso limite in cui le velocità delle particelle diffuse sono piccole. Precisamente, la velocità è supposta cosí piccola che la lunghezza d'onda della

---

[1]) La formula (3) (cosí come la (131,4) nel testo) diventa inapplicabile per z troppo grandi quando si manifestano effetti di diffrazione.

[2]) Ricordiamo che questa formula (per $q \neq 0$) può essere ottenuta (come è stato specificato nel testo) anche senza applicare l'equazione di Schrödinger in un campo di potenziale.

particella è grande rispetto al raggio d'azione a del campo $U(r)$ (cioè $ka \ll 1$), e la sua energia è piccola rispetto all'intensità del campo entro questo raggio. La soluzione di questo problema richiede di chiarire in che modo al limite, le fasi δ_l dipendono dal vettore d'onda k per piccoli valori di quest'ultimo.

Per $r \lesssim a$, si può trascurare nell'equazione esatta di Schrödinger (123,7) solo il termine contenente k^2:

$$R_l'' + \frac{2}{r} R_l' - \frac{l(l+1)}{r^2} R_l = \frac{2m}{\hbar^2} U(r) R_l. \tag{132,1}$$

Nella regione $a \ll r \ll 1/k$, si può invece omettere anche il termine contenente $U(r)$, cosicché rimane

$$R_l'' + \frac{2}{r} R_l' - \frac{l(l+1)}{r^2} R_l = 0. \tag{132,2}$$

La soluzione generale di questa equazione è

$$R_l = c_1 r^l + \frac{c_2}{r^{l+1}}. \tag{132,3}$$

I valori delle costanti c_1 e c_2 si possono, in linea di principio, determinare solo risolvendo l'equazione (132,1) con una funzione concreta $U(r)$ assegnata; questi valori, ovviamente, sono differenti per l diversi.

A distanze ancora piú grandi, $r \sim 1/k$, si può omettere nell'equazione di Schrödinger il termine contenente $U(r)$, ma non si può trascurare k^2, cosicché abbiamo

$$R_l'' + \frac{2}{r} R_l' + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] R_l = 0, \tag{132,4}$$

cioè l'equazione del moto libero. La soluzione di questa equazione (vedi § 33) è

$$R_l = c_1 (-1)^l \frac{(2l+1)!!}{k^{2l+1}} r^l \left(\frac{d}{r\,dr}\right)^l \frac{\operatorname{sen} kr}{r} + \\ + c_2 (-1)^l \frac{r^l}{(2l-1)!!} \left(\frac{d}{r\,dr}\right)^l \frac{\cos kr}{r}. \tag{132,5}$$

I coefficienti costanti sono scelti qui in modo tale che per $kr \ll 1$ questa soluzione si trasformi nella (132,3); si ottiene cosí la « saldatura » della soluzione (132,3) nella regione $kr \ll 1$ con la soluzione (132,5) nella regione $kr \sim 1$.

Infine, per $kr \gg 1$ la soluzione (132,5) assume la forma asintotica (§ 33)

$$R_l \approx \frac{c_1 (2l+1)!!}{r k^{l+1}} \operatorname{sen}\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right) + \frac{c_2 k^l}{r(2l-1)!!} \cos\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right).$$

Questa somma può essere rappresentata nella forma

$$R_l \approx \text{costante} \cdot \frac{1}{r} \operatorname{sen}\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l\right), \tag{132,6}$$

dove la fase δ_l è determinata dall'uguaglianza

$$\operatorname{tg} \delta_l \approx \delta_l = \frac{c_2}{c_1 (2l-1)!!\,(2l+1)!!} k^{2l+1} \tag{132,7}$$

(essendo k piccolo, tutte le fasi δ_l risultano piccole).

Conformemente alla (123,15), le ampiezze parziali di diffusione sono

$$f_l = \frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_l} - 1) \approx \frac{\delta_l}{k},$$

e noi arriviamo alla conclusione che nel caso limite di energie piccole si ha

$$f_l \backsim k^{2l}. \tag{132,8}$$

In tal modo, tutte le ampiezze parziali con $l \neq 0$ risultano piccole rispetto all'ampiezza di diffusione con $l = 0$ (o, come si dice, di *diffusione s*). Trascurando le ampiezze parziali, abbiamo per l'ampiezza totale

$$f(\theta) \approx f_0 = \frac{\delta_0}{k} = \frac{c_2}{c_1} \equiv -\alpha, \tag{132,9}$$

cosicché $d\sigma = \alpha^2\, do$, e la sezione totale è

$$\sigma = 4\pi\alpha^2. \tag{132,10}$$

Quando le velocità sono piccole, la diffusione risulta isotropa in tutte le direzioni, e la sua sezione d'urto non dipende dall'energia delle particelle[1]). La costante α si chiama *lunghezza di diffusione*; essa può essere sia positiva che negativa.

Nei ragionamenti fatti è stato tacitamente supposto che il campo $U(r)$ decresce a grandi distanze ($r \gg a$) abbastanza rapidamente perché le approssimazioni fatte siano legittime. È facile vedere con precisione rapidità con cui $U(r)$ deve decrescere. Per grandi r il secondo termine nella funzione R_l (132,3) è piccolo rispetto al primo. Perché sia però legittimo mantenerlo i termini piccoli $\sim c_2/r^{l+1}r^2$ conservati nell'equazione (132,2) devono essere ancora grandi rispetto al termine $UR_l \sim Uc_1r^l$ trascurato nel

[1]) Nella diffusione degli elettroni da parte di atomi, come lunghezza a con cui confrontare $1/k$ (condizione $ka \ll 1$) funge il raggio atomico che, per atomi complessi, vale piú raggi di Bohr (alcune unità $\hbar^2/me^2$). Dato il grande valore di questo raggio, la sezione in questo caso si mantiene costante solo fino ad energie dell'ordine di qualche frazione di elettronvolt. Per energie maggiori degli elettroni, la sezione dipende fortemente dall'energia (effetto *Ramsauer*).

passaggio dalla (132,1) alla (132,2). Ne segue che $U(r)$ deve decrescere piú rapidamente di $1/r^{2l+3}$ affinché la legge (132,8) per l'ampiezza parziale f_l sia legittima. In particolare, il calcolo di f_0 e, di conseguenza, il risultato (132,9) riguardante la diffusione isotropa non dipendente dall'energia, sono validi soltanto se $U(r)$ decresce alle grandi distanze piú rapidamente di $1/r^3$.

Se il campo $U(r)$ a grandi distanze decresce esponenzialmente si possono trarre alcune conclusioni sul carattere dei termini successivi dello sviluppo delle ampiezze f_l in potenze di k. Abbiamo visto nel § 128 che in questo caso l'ampiezza f_l, considerata come funzione della variabile complessa E, è reale per valori reali negativi di E[1]. Lo stesso vale quindi anche per la funzione $g_l(E)$ nell'espressione (125,15)

$$f_l = \frac{1}{g_l - ik}$$

(per $E < 0$, ik è reale). D'altra parte, la funzione $g_l(E)$ è reale (per definizione) per $E > 0$. In tal modo, la funzione $g_l(E)$ risulta reale per tutti i valori reali di E e, di conseguenza, deve svilupparsi in potenze intere di E, cioè in potenze pari di k. Per quanto riguarda l'ampiezza stessa $f_l(k)$, si può quindi dire che essa si sviluppa in potenze intere di ik; tutti i termini con potenze pari di k sono reali, e i termini con potenze dispari di k sono immaginari. Conformemente alla (132,8), lo sviluppo di $f_l(k)$ inizia dal termine $\sim \delta_l/k \backsim k^{2l}$; corrispondentemente lo sviluppo di $g_l(k)$ inizia da un termine proporzionale a k^{-2l}.

Quando il campo decresce a grandi distanze come una potenza $U \approx \beta r^{-n}$ con $n \leqslant 3$, il risultato (132,9) relativo alla costanza dell'ampiezza non è, come è stato già detto, valido.

Consideriamo la situazione che si presenta per diversi valori di n. Per $n \leqslant 1$ a velocità sufficientemente piccole, la condizione

$$\rho\,|U(\rho)| \gg \hbar v \tag{132,11}$$

è soddisfatta praticamente per tutti i valori del parametro d'urto ρ, e la diffusione è descritta quindi dalle funzioni classiche (cfr. con la condizione (127,9)).

Per $1 < n < 2$, la disuguaglianza (132,11) è soddisfatta in un notevole intervallo di ρ non troppo grandi; di conseguenza, la diffusione ad angoli non troppo piccoli risulta classica. Al tempo stesso esiste un intervallo dei valori di ρ per cui

$$\rho\,|U(\rho)| \ll \hbar v, \tag{132,12}$$

cioè è soddisfatta la condizione di applicabilità della teoria delle perturbazioni (cfr. (126,2)).

[1]) Per valori di E piccoli, la condizione (128,6) è soddisfatta già quando U decresce come $e^{-r/a}$.

Per $n > 2$ a grandi distanze vale la disuguaglianza

$$|U| \ll \frac{\hbar^2}{mr^2}, \tag{132,13}$$

e il contributo alla diffusione dovuto all'interazione a queste distanze può quindi essere calcolato con l'aiuto della teoria delle perturbazioni (mentre a distanze minori la condizione di applicabilità della teoria delle perturbazioni può anche non essere soddisfatta)[1]. Sia r_0 un valore di r tale che per $r \gg r_0$ valga la disuguaglianza (132,13) e al tempo stesso si abbia $r_0 \ll 1/k$. Il contributo all'ampiezza di diffusione dalla regione $r \gg r_0$ è dato, secondo la (126,12), dall'integrale

$$-\frac{2m\beta}{\hbar^2}\int_{r_0}^{\infty}\frac{1}{r^n}\frac{\operatorname{sen} qr}{qr}r^2\,dr = -\frac{2m\beta}{\hbar^2}q^{n-3}\int_{qr_0}^{\infty}\frac{\operatorname{sen}\xi}{\xi^{n-1}}d\xi. \tag{132,14}$$

Per $2 < n < 3$ questo integrale converge nel limite inferiore, e a velocità piccole ($kr_0 \ll 1$) si può sostituire questo limite con zero, cosicché l'integrale diventa proporzionale a $q^{-(3-n)}$, cioè a una potenza negativa della velocità. Questo contributo all'ampiezza è quindi il contributo principale nel caso considerato, e quindi

$$f \backsim q^{-(3-n)}, \quad 2 < n < 3. \tag{132,15}$$

Questo determina la dipendenza della sezione di diffusione dalla velocità delle particelle e dall'angolo di diffusione.

Per $n = 3$, l'integrale (132,14) diverge logaritmicamente nel limite inferiore d'integrazione. Ma esso costituisce ancora la parte principale dell'ampiezza di diffusione, cosicché

$$f \backsim \ln\frac{\text{costante}}{q}, \quad n = 3. \tag{132,16}$$

Per $n > 3$, il contributo della regione $r \gg r_0$ decresce quando $k \to 0$, e la diffusione è determinata dall'ampiezza costante (132,9). Ma il contributo (132,14) all'ampiezza di diffusione, benché sia relativamente piccolo, presenta un certo interesse anche in questo caso a causa della sua « anomalia ». Nella situazione « normale », in cui $U(r)$ decresce abbastanza rapidamente, $f(k)$ è sviluppabile in potenze intere di k, mentre tutti i termini reali dello sviluppo risultano proporzionali alle potenze pari di k. D'altra parte integrando piú volte per parti la (132,14) (diminuendo cosí il grado di ξ nel denomi-

[1]) La diffusione a piccole velocità non è allora da nessuna parte quasiclassica, poiché la disuguaglianza (132,11) risulta incompatibile con la condizione contemporaneamente richiesta $|U(\rho)| \lesssim E$.

natore), separeremo da questo integrale la parte contenente le potenze pari di k, dopo di che resterà un integrale convergente per $qr_0 \to 0$, proporzionale a k^{n-3}, che non è, in generale, una potenza pari[1].

PROBLEMI

1. Determinare la sezione di diffusione di particelle lente da parte di una buca di potenziale rettangolare a simmetria sferica con profondità U_0 e con raggio a.

Soluzione. Si suppone che il vettore d'onda della particella soddisfi le condizioni $ka \ll 1$ e $k \ll \varkappa$, dove $\varkappa = \sqrt{2mU_0}/\hbar$. Ci interessa solo la fase δ_0. Quindi poniamo $l = 0$ nell'equazione (132,1) e otteniamo per la funzione $\chi = rR_0(r)$ l'equazione $\chi'' + \varkappa^2\chi = 0$ per $r < a$. La soluzione di questa equazione, che si annulla per $r = 0$ (χ/r deve essere finita per $r = 0$), è

$$\chi = A \operatorname{sen} \varkappa r, \quad r < a.$$

Per $r > a$ la funzione χ soddisfa l'equazione $\chi'' + k^2\chi = 0$ (equazione (132,4) con $l = 0$), da cui

$$\chi = B \operatorname{sen}(kr + \delta_0), \quad r > a.$$

La condizione di continuità di χ'/χ per $r = a$ dà

$$\varkappa \operatorname{ctg} a\varkappa = k \operatorname{ctg}(ka + \delta_0) \approx \frac{k}{ka + \delta_0},$$

da cui determiniamo δ_0. Otteniamo finalmente per l'ampiezza di diffusione[2]

$$f = \frac{\operatorname{tg} \varkappa a - \varkappa a}{\varkappa}.$$

Per $\varkappa a \ll 1$ (cioè $U_0 \ll \hbar^2/ma^2$), questa formula dà $\sigma = \frac{4}{9}\pi a^2 (\varkappa a)^4$ in accordo con il risultato dell'approssimazione di Born (vedi problema 1, § 126).

2. Lo stesso problema per la diffusione da parte di una « barriera di potenziale » rettangolare a simmetria sferica di altezza U_0.

La soluzione si ottiene da quella del problema precedente sostituendo U_0 con $-U_0$ (occorre anche sostituire $\varkappa$ con $i\varkappa$). L'ampiezza di diffusione è

$$f = \frac{\operatorname{th} \varkappa a - \varkappa a}{\varkappa}.$$

Nel caso limite in cui $\varkappa a \gg 1$, abbiamo

$$f = -a, \quad \sigma = 4\pi a^2.$$

Questo risultato corrisponde alla diffusione da parte di una sfera impenetrabile di raggio a; notiamo che la meccanica classica darebbe un risultato quattro volte inferiore ($\sigma = \pi a^2$).

---

[1]) Se n è un numero intero dispari ($n = 2p + 1$), allora $n - 3 = 2p - 2$ è un numero pari. Ciò nonostante, l'integrale (132,14) ha allora una parte « anomala » e contribuisce all'ampiezza di diffusione proporzionalmente a $q^{2p-2} \ln q$.

[2]) Questa formula diventa inapplicabile se la larghezza e la profondità della buca sono tali che $\varkappa a$ tenda a un multiplo dispari di $\pi/2$. Per tali valori di $\varkappa a$, fra i livelli energetici negativi dello spettro discreto vi è un livello tendente a zero (vedi problema 1, § 33), e la diffusione è descritta da formule che verranno ottenute nel paragrafo seguente.

3. Determinare la sezione di diffusione di particelle con energia piccola in un campo $U = \alpha/r^n$, $\alpha > 0$, $n > 3$.

Soluzione. L'equazione (132,1) con $l = 0$ è

$$\chi'' - \gamma^2 \frac{\chi}{r^n} = 0, \quad \gamma = \frac{\sqrt{2m\alpha}}{\hbar}.$$

Con le sostituzioni

$$\chi = \varphi \sqrt{r}, \quad r = \left(\frac{2\gamma}{(n-2)x}\right)^{\frac{2}{n-2}}$$

essa si riduce alla forma

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{1}{x}\frac{d\varphi}{dx} - \left[1 + \frac{1}{(n-2)^2 x^2}\right]\varphi = 0,$$

cioè a un'equazione per la funzione di Bessel di ordine $1/(n-2)$ della variabile indipendente immaginaria ix. La soluzione, che si annulla per $r = 0$ (cioè per $x = \infty$), è, a meno di un fattore costante,

$$\chi = \sqrt{r}\, H^{(1)}_{1/(n-2)}\left(\frac{2i\gamma}{n-2} r^{-\frac{n-2}{2}}\right).$$

Usando le note formule

$$H^{(1)}_p(z) = \frac{i}{\operatorname{sen} p\pi}\left[e^{-ip\pi} J_p(z) - J_{-p}(z)\right], \quad J_p(z) \approx \frac{z^p}{2^p \Gamma(1+p)}, \quad z \ll 1,$$

otteniamo per la funzione χ a grandi distanze ($\gamma \ll r \ll 1/k$) un'espressione della forma $\chi =$ costante $\cdot (c_1 r + c_2)$, e a partire dal rapporto c_2/c_1 troviamo l'ampiezza di diffusione

$$f = -\left(\frac{\gamma}{n-2}\right)^{\frac{2}{n-2}} \frac{\Gamma\left(\frac{n-3}{n-2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n-1}{n-2}\right)}.$$

4. Determinare l'ampiezza di diffusione di particelle lente in un campo che decresce a grandi distanze secondo la legge $U = \beta r^{-n}$ $(2 < n \leqslant 3)$.

Soluzione. Il contributo principale nell'ampiezza di diffusione è dato dall'espressione (132,14), dove si può sostituire il limite inferiore d'integrazione con zero. Il calcolo dell'integrale dà:

$$f = \frac{\pi m \beta}{\hbar^2} \frac{q^{n-3}}{\Gamma(n-1)\cos\frac{\pi n}{2}}, \quad 2 < n < 3, \tag{1}$$

e per $n = 3$

$$f = -\frac{2m\beta}{\hbar^2} \ln \frac{\text{costante}}{q}. \tag{2}$$

Sviluppando la (1) in polinomi di Legendre, si possono ottenere le ampiezze di diffusione parziali (definite dalla (123,14))

$$f_l = -\frac{\sqrt{\pi}\, m\beta}{2\hbar^2} \frac{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)\Gamma\left(l - \frac{n-3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)\Gamma\left(\frac{n+1}{2} + l\right)} k^{n-3}. \tag{3}$$

Per $n > 3$, la formula (1) determina la parte « anomala » dell'ampiezza di diffusione. Nelle ampiezze parziali, il valore (3) è sempre quello principale per valori di l tali per cui $2l > n - 3$; in luogo della (132,8), si ha allora $f_l \backsim k^{n-3}$.

5. Determinare l'ampiezza di diffusione di particelle lente in un campo $U(r) = -U_0 \exp(-r/a)$, $U_0 > 0$.

Soluzione. Dopo la sostituzione della variabile

$$x = 2a\varkappa e^{-r/2a}, \quad \varkappa = \sqrt{2mU_0}/\hbar$$

l'equazione (132,1) per la funzione $\chi = rR_0$ assume la forma

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} + \frac{1}{x}\frac{d\chi}{dx} + \chi = 0.$$

La soluzione generale di questa equazione è:

$$\chi = AJ_0(x) + BN_0(x),$$

dove J_0 e N_0 sono le funzioni di Bessel di prima e di seconda specie, rispettivamente. La condizione $\chi = 0$ per $r = 0$ dà

$$A/B = -N_0(2\varkappa a)/J_0(2\varkappa a).$$

All'intervallo $a \ll r \ll 1/k$ corrispondono i valori $x \ll 1$ (allora si sottintende ovviamente che $a\varkappa \exp(-1/ak) \ll 1$); si ha in questa regione

$$\chi \approx A + B\frac{2}{\pi}\ln\frac{\gamma x}{2} = A + \frac{2B}{\pi}\ln \varkappa a\gamma - \frac{B}{\pi a}r,$$

dove $\gamma = e^C = 1{,}78\ldots$ (C è la costante di Eulero). Questa espressione corrisponde alla formula (132,3), e a partire dai valori di c_1 e c_2 cosí ottenuti troviamo l'ampiezza di diffusione

$$f = -a\left(\frac{\pi A}{B} + 2\ln \varkappa a\gamma\right) = \frac{a\pi}{J_0(2\varkappa a)}\left[N_0(2\varkappa a) - \frac{2}{\pi}\ln(\varkappa a\gamma)\, J_2(2\varkappa a)\right].$$

Nel caso limite $\varkappa a \ll 1$, si ha $f = 2a^3\varkappa^2$ (in accordo con la formula dell'approssimazione di Born (126,14)). Per $\varkappa a \gg 1$, si ha $f = -2a\ln(\varkappa a\gamma)$.

6. Determinare nell'approssimazione del secondo ordine della teoria delle perturbazioni l'ampiezza di diffusione nel caso limite di energie piccole (*I. J. Pomeranciuk*, 1948).

Soluzione. Per $k \to 0$ l'integrale del secondo termine nella formula (130,13) assume la forma

$$-\int \frac{U_{-\mathbf{k}''}U_{\mathbf{k}''}}{k''^2}\, d^3k'' = -\int\int\int U(\mathbf{r})\, U(\mathbf{r}')\, e^{i\mathbf{k}''(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \times$$
$$\times \frac{d^3k''}{k''^2}\, dV\, dV' = -2\pi^2 \int\int \frac{U(\mathbf{r})\, U(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\, dV\, dV';$$

abbiamo usato qui la formula

$$\int e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}\frac{4\pi}{k^2}\frac{d^3k}{(2\pi)^3} = \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$$

(vedi vol. II, *Teoria dei campi*, § 51). In tal modo, l'ampiezza di diffusione è

$$f = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int U\, dV + \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \int\int \frac{U(\mathbf{r})\, U(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\, dV\, dV'. \qquad (1)$$

Nel caso di un campo centrale questa formula dà

$$f = -\frac{2m}{\hbar^2}\int Ur^2\,dr + \frac{8m^2}{\hbar^4}\iint\limits_{r'>r} U(r)\,U(r')\,r^2\,dr\cdot r'\,dr'.$$

Il secondo termine nella formula (1) è sempre positivo (questo è evidente anche dall'espressione iniziale dell'integrale nella rappresentazione **k**). Ne segue che in un campo repulsivo ($U > 0$) la prima approssimazione di Born dà sempre un risultato maggiore di quello esatto per la sezione di diffusione a piccole energie, e in un campo attrattivo ($U < 0$) un risultato inferiore.

§ 133. *Diffusione di risonanza a basse energie*

Uno studio particolare richiede la diffusione di particelle lente ($ka \ll 1$) in un campo attrattivo nel caso in cui nello spettro discreto dei livelli energetici negativi c'è uno stato s con energia piccola rispetto all'intensità del campo U nei limiti del suo raggio d'azione a; indichiamo questo livello con ε ($\varepsilon < 0$). L'energia E della particella diffusa essendo piccola è vicina al livello ε, si trova cioè, come si dice, quasi in risonanza con esso. Questo fatto, come vedremo, porta ad un incremento notevole della sezione di diffusione.

Nella teoria della diffusione si può tener conto di un livello poco profondo con un metodo formale basato sulle osservazioni seguenti.

Nell'equazione esatta di Schrödinger per la funzione $\chi = rR_0(r)$ (per $l = 0$)

$$\chi'' + \frac{2m}{\hbar^2}[E - U(r)]\,\chi = 0,$$

nella regione « interna » del campo ($r \lesssim a$) si può trascurare E rispetto ad U:

$$\chi'' - \frac{2m}{\hbar^2}U(r)\,\chi = 0, \quad r \sim a. \tag{133,1}$$

Nella regione « esterna » ($r \gg a$) si può, invece, trascurare U:

$$\chi'' + \frac{2m}{\hbar^2}E\chi = 0, \quad r \gg a. \tag{133,2}$$

La soluzione dell'equazione (131,2) dovrebbe essere « saldata » per un certo r_1 (tale che $1/k \gg r_1 \gg a$) con la soluzione dell'equazione (133,1) che soddisfa la condizione al contorno $\chi(0) = 0$; la condizione di « saldatura » consiste nella continuità del rapporto χ'/χ che non dipende dal fattore di normalizzazione della funzione d'onda.

Tuttavia, invece di considerare il moto nella regione $r \sim a$, imponiamo alla soluzione nella regione esterna una condizione al contorno scelta in modo appropriato per χ'/χ a piccoli r; poiché la soluzione esterna varia lentamente per $r \to 0$, si può formalmente appli-

care questa condizione al punto $r = 0$. L'equazione (133,1) nella regione $r \sim a$ non contiene E; quindi neppure la condizione al contorno che la sostituisce deve dipendere dall'energia della particella. In altre parole, essa deve avere la forma

$$\left.\frac{\chi'}{\chi}\right|_{r\to 0} = -\varkappa, \tag{133,3}$$

dove $\varkappa$ è una costante. Ma poiché $\varkappa$ non dipende da E, la stessa condizione (133,3) deve riferirsi anche alla soluzione dell'equazione di Schrödinger per un'energia negativa piccola $E = -|\varepsilon|$, cioè alla funzione d'onda dello stato stazionario corrispondente della particella. Per $E = -|\varepsilon|$ dalla (133,2) abbiamo

$$\chi = A_0 \exp\left(-\frac{\sqrt{2m|\varepsilon|}}{\hbar} r\right) \tag{133,4}$$

(dove A_0 è una costante); la sostituzione di questa funzione nella (133,3) mostra che $\varkappa$ è una grandezza positiva uguale a

$$\varkappa = \frac{\sqrt{2m|\varepsilon|}}{\hbar}. \tag{133,5}$$

Applichiamo ora la condizione al contorno (133,3) alla funzione d'onda del moto libero

$$\chi = \text{costante sen}\,(kr + \delta_0)$$

che rappresenta la soluzione esatta generale dell equazione (133,2) per $E > 0$. Come risultato otteniamo per la fase cercata δ_0

$$\operatorname{ctg}\delta_0 = -\frac{\varkappa}{k} = -\sqrt{\frac{|\varepsilon|}{E}}. \tag{133,6}$$

Poiché l'energia E è limitata qui solo dalla condizione $ak \ll 1$, ma non deve essere piccola rispetto a $|\varepsilon|$, la fase δ_0 e con essa anche l'ampiezza di diffusione s possono risultare grandezze non piccole.

Quanto alle fasi δ_l con $l > 0$ e alle ampiezze parziali corrispondenti, esse restano, come prima, piccole. Quindi si può, come prima, considerare l'ampiezza totale come coincidente con l'ampiezza di diffusione s

$$f \approx \frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_0} - 1) = \frac{1}{k(\operatorname{ctg}\delta_0 - i)}.$$

Sostituendovi la (133,6), otteniamo

$$f = -\frac{1}{\varkappa + ik} \tag{133,7}$$

e per la sezione di diffusione totale

$$\sigma = \frac{4\pi}{\varkappa^2 + k^2} = \frac{2\pi\hbar^2}{m}\frac{1}{E + |\varepsilon|}. \tag{133,8}$$

In tal modo, la diffusione è isotropa, come precedentemente, ma la sua sezione d'urto dipende dall'energia, e nella regione di risonanza ($E \sim |\varepsilon|$) risulta grande rispetto al quadrato del raggio d'azione del campo a^2 (poiché $1/k \gg a$). Sottolineiamo che la forma della (133,8) non dipende dai meccanismi dell'interazione delle particelle a piccole distanze fra di loro ed è interamente determinata dal valore del livello di risonanza[1]).

La formula ottenuta ha un carattere piú generale dei presupposti della sua deduzione. Modifichiamo leggermente la funzione $U(r)$; allora verrà modificato anche il valore della costante $\varkappa$ nella condizione al contorno (133,3). Con un'appropriata modificazione $U(r)$ si può ottenere che $\varkappa$ si annulli e poi diventi una grandezza negativa piccola. Otterremo allora la stessa formula (133,7) per l'ampiezza di diffusione e la stessa formula (133,8) per la sezione d'urto. Ma nell'ultima formula $|\varepsilon| = \hbar^2\varkappa^2/2m$ è ora una semplice costante caratteristica per il campo $U(r)$ e non piú un livello energetico in questo campo. Si dice allora che il campo ha un *livello virtuale* avendo in mente che, benché in realtà non ci sia un livello vicino allo zero, una piccola modificazione del campo sarebbe sufficiente perché tale livello comparisse.

Nel prolungamento analitico della funzione (133,7), nel piano della variabile complessa E, ik sul semiasse negativo reale diventa $-\sqrt{-2mE}/\hbar$ (vedi § 128), e noi vediamo che l'ampiezza di diffusione ha un polo per $E = -|\varepsilon|$ in accordo con i risultati generali del § 128. Viceversa, al livello virtuale, come doveva essere, non corrisponde sul foglio fisico alcuna singolarità nell'ampiezza di diffusione (l'ampiezza di diffusione ha il polo $E = -|\varepsilon|$ sul foglio non fisico; vedi nota alla pag. 615).

Dal punto di vista formale la formula (133,7) corrisponde al caso in cui nell'espressione (125,15)

$$f_0 = \frac{1}{g_0(k) - ik},$$

il primo termine dello sviluppo della funzione $g_0(k)$ è negativo e anomalmente piccolo. Per precisare la formula, si può tener conto ancora del termine successivo dello sviluppo, scrivendo

$$f_0 = \frac{1}{-\varkappa_0 + \frac{1}{2} r_0 k^2 - ik} \tag{133,9}$$

(*L. D. Landau*, *J. A. Smorodinskij*, 1944); ricordiamo che se il campo decresce abbastanza rapidamente, le funzioni $g_l(k)$ vengono sviluppate in potenze pari di k (vedi § 132). Abbiamo indicato qui con $-\varkappa_0$

[1]) La formula (133,8) è stata originariamente ottenuta da *E. Wigner* (1933); l'idea della deduzione esposta appartiene a *H. A. Bethe* e *R. Peierls* (1935).

la grandezza g_0 (0) volendo conservare il simbolo $\varkappa$ per la grandezza (133,5) legata al livello energetico ε. Conformemente a quanto detto sopra, $\varkappa$ è determinato come il valore $-ik = \varkappa$ che annulla il denominatore nella (133,9), cioè la radice dell'equazione

$$\varkappa = \varkappa_0 + \frac{1}{2} r_0 \varkappa^2. \qquad (133,10)$$

Il termine correttivo $r_0 k^2/2$ nel denominatore della (133,9) è piccolo rispetto a $\varkappa_0$, avendo supposto k piccolo, ma di per sé stesso ha un ordine di grandezza « normale »: il coefficiente è $r_0 \sim a$ (questo coefficiente è sempre positivo; vedi problema 1). È necessario sottolineare che tener conto di questo termine è un raffinamento ancora legittimo della formula per l'ampiezza di diffusione nella quale sono trascurati i contributi dei momenti $l \neq 0$: esso apporta a f una correzione di ordine relativo ak, mentre il contributo della diffusione con $l = 1$ è di ordine relativo $(ak)^3$.

Per $k \to 0$ l'ampiezza $f_0 \to -1/\varkappa_0$, cioè $1/\varkappa_0$ coincide con la lunghezza di diffusione α introdotta nel paragrafo precedente. Il coefficiente r_0 nella formula

$$g_0(k) \equiv k \operatorname{ctg} \delta_0 = -\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{2} r_0 k^2 \qquad (133,11)$$

si chiama *raggio efficace di interazione*[1]).

Per la sezione di diffusione ricaviamo dalla (133,9)

$$\sigma = \frac{4\pi}{\left(\varkappa_0 - \frac{1}{2} r_0 k^2\right)^2 + k^2}.$$

Trascurando nel denominatore il termine $\sim k^4$ (benché esso sia legittimo), si può rappresentare questa formula (tenendo conto della (133,10)) come segue

$$\sigma = \frac{4\pi(1 + r_0\varkappa)}{k^2 + \varkappa^2} = \frac{4\pi\hbar^2}{m} \frac{1 + r_0\varkappa}{E + |\varepsilon|}. \qquad (133,12)$$

Torniamo all'espressione (133,4) della funzione d'onda dello stato legato nella regione « esterna » e colleghiamo il suo coefficiente di normalizzazione con i parametri introdotti sopra. Determinando il resi-

---

[1]) Diamo i valori delle costanti α e r_0 per il caso importante dell'interazione di due nucleoni. Per neutrone e protone con spin paralleli (stato isotopico con $T = 0$) $\alpha = 5{,}4 \cdot 10^{-13}$, $r_0 = 1{,}7 \cdot 10^{-13}$ *cm*; a questi valori corrisponde un livello reale con energia $|\varepsilon| = 2{,}23$ *MeV*, lo stato fondamentale del deutone. Per neutrone e protone con spin antiparalleli (stato isotopico con $T = 1$) $\alpha = -24 \cdot 10^{-13}$, $r_0 = 2{,}7 \cdot 10^{-13}$ *cm*; a questi valori corrisponde il livello virtuale $|\varepsilon| = 0{,}067$ *MeV*. In forza dell'invarianza isotopica, gli ultimi valori devono appartenere anche a un sistema di due neutroni con spin antiparalleli (il sistema *nn* nello stato *s* non può avere spin paralleli in forza del principio di Pauli).

duo della funzione (133,9) nel suo polo $E = \varepsilon$ e confrontando con la formula (128,11), troviamo

$$\frac{1}{A_0^2} = \frac{1}{2\varkappa} - \frac{r_0}{2}. \tag{133,13}$$

Il secondo termine rappresenta una piccola correzione al primo, poiché $\varkappa r_0 \sim \varkappa a \ll 1$. Senza questa correzione si ha $A_0^2 = 2\varkappa$, cioè

$$\chi = \sqrt{2\varkappa}\, e^{-\varkappa r}, \quad \psi = \frac{\chi}{\sqrt{4\pi} r} = \sqrt{\frac{\varkappa}{2\pi}} \frac{e^{-\varkappa r}}{r}, \tag{133,14}$$

ciò che corrisponde a una normalizzazione come se l'espressione (133,14) fosse valida in tutto lo spazio.

Soffermiamoci brevemente sulla risonanza nella diffusione con momenti orbitali non nulli.

Lo sviluppo della funzione $g_l(k)$ inizia dal termine $\sim k^{-2l}$; conservando i primi due termini dello sviluppo, scriviamo l'ampiezza di diffusione parziale nella forma

$$f_l = -\frac{1}{bE^{-l}(-\varepsilon + E) + ik}, \tag{133,15}$$

dove b e ε sono costanti, e $b > 0$ (vedi piú avanti). Al caso di risonanza corrisponde un valore anomalmente piccolo del coefficiente di E^{-l}, cioè ε anomalmente piccolo. Ma poiché E è piccola, il termine $b\varepsilon E^{-l}$ può essere grande rispetto a k.

Se $\varepsilon < 0$, il denominatore dell'espressione (133,15) ha la radice reale $E \approx -|\varepsilon|$, cosicché ε è un livello energetico discreto (con momento l)[1]. Ma contrariamente alla risonanza nella diffusione s, l'ampiezza (133,15) non diventa allora mai grande rispetto ad a; l'ampiezza di diffusione di risonanza con momento $l + 1$ è soltanto dello stesso ordine di grandezza dell'ampiezza di diffusione non di risonanza con momento l.

Se invece $\varepsilon > 0$, l'ampiezza (133,15) raggiunge nella regione $E \sim \varepsilon$ l'ordine di grandezza $1/k$, diventa cioè grande rispetto ad a. La larghezza relativa di questa regione è piccola: $\Delta E/\varepsilon \sim (ak)^{2l-1}$. Dunque in questo caso si ha una risonanza molto netta. Tale quadro della diffusione di risonanza è dovuto al fatto che il livello positivo con $l \neq 0$, benché non sia un livello discreto reale, rappresenta però un livello quasi-discreto: grazie alla presenza della barriera di potenziale centrifuga, la probabilità che ha una particella con piccola energia di abbandonare questo stato e andarsene all'infinito

---

[1]) Per $\varepsilon < 0$ e E tendente a $|\varepsilon|$, si ha

$$f_l \approx (-1)^{l+1} |\varepsilon|^l / b(E + |\varepsilon|).$$

Dal confronto con la (128,17) risulta che $b > 0$.

è piccola, cosicché la « vita media » dello stato è grande (vedi § 134). Con questo si spiega la differenza fra il carattere della diffusione di risonanza per $l \neq 0$ e la risonanza nello stato s dove la barriera centrifuga manca.

Il denominatore nella (133,15) per $\varepsilon > 0$ si annulla quando $E = E_0 - i\Gamma/2$, dove

$$E_0 \approx \varepsilon, \quad \Gamma = \frac{2\sqrt{2m}}{b\hbar}\varepsilon^{l+1/2}. \tag{133,16}$$

Questo polo dell'ampiezza di diffusione si trova nel foglio « non fisico ». La piccola grandezza Γ è la larghezza del livello quasi-discreto (§ 134).

Infine, mostriamo una proprietà interessante delle fasi δ_l che è facile stabilire sulla base dei risultati ottenuti sopra.

Consideriamo le fasi $\delta_l(E)$ come funzioni continue dell'energia, senza restringerle all'intervallo fra 0 e π (vedi nota alla pag. 141). Mostriamo che vale allora l'uguaglianza

$$\delta_l(0) - \delta_l(\infty) = n\pi, \tag{133,17}$$

dove n è il numero di livelli discreti con momento l nel campo attrattivo $U(r)$ (*N. Levinson*, 1949).

Osserviamo a questo scopo che in un campo che soddisfa la condizione $|U| \ll \hbar^2/ma^2$ per tutte le energie è applicabile l'approssimazione di Born, cosicché $\delta_l(E) \ll 1$ per tutte le E. Allora $\delta_l(\infty) = 0$, poiché per $E \to \infty$ l'ampiezza di diffusione tende a zero; per quanto riguarda il valore $\delta_l(0) = 0$, ciò è in accordo con i risultati generali del § 132. Nello stesso tempo, in tale campo mancano livelli discreti (vedi § 45), cosicché $n = 0$. Seguiamo ora la variazione della differenza $\delta_l(\Delta) - \delta_l(\infty)$ (dove Δ è una certa grandezza piccola data) a mano a mano che la buca di potenziale $U(r)$ diventa piú profonda. All'aumentare della profondità sull'orlo superiore della buca compaiono successivamente un primo livello, un secondo, ecc. Allora la fase $\delta_l(\Delta)$ riceve ogni volta un incremento di π[1]. Raggiunta la profondità del campo considerato facendo tendere quindi Δ a zero, otterremo la formula (133,17).

PROBLEMI

1. Esprimere il raggio efficace di interazione r_0 mediante la funzione d'onda dello stato legato ($E = \varepsilon$) nella regione « interna » $r \sim a$ (*J. A. Smorodinskij*, 1948).

---

[1]) Nella formula (133,6) a questo incremento corrisponde la variazione di δ_0 da 0 a π, quando per un dato valore piccolo di k la grandezza $\varkappa$ varia da un valore negativo $-\varkappa \gg k$ a un valore positivo $\varkappa \gg k$. Nel caso di $l \neq 0$ lo stesso segue dalla formula $k \operatorname{ctg} \delta_l = -bE^{-l}(E - \varepsilon)$, quando per un dato $E = \Delta$, ε varia da $\varepsilon \gg \Delta$ a $-\varepsilon \gg \Delta$.

Soluzione. Sia χ_0 la funzione d'onda nella regione $r \sim a$, normalizzata con la condizione $\chi_0 \to 1$ per $r \to \infty$. Allora il quadrato della funzione d'onda in tutto lo spazio si può scrivere nella forma

$$\chi^2 = A_0^2 (e^{-2\varkappa r} + \chi_0^2 - 1)$$

(questa espressione diventa $A_0^2 e^{-2\varkappa r}$ per $\varkappa r \gg 1$ e $A_0^2 \chi_0^2$ per $\varkappa r \ll 1$). Questo quadrato deve essere normalizzato con la condizione

$$\int_0^\infty \chi^2 \, dr = A_0^2 \left[\frac{1}{2\varkappa} - \int_0^\infty (1 - \chi_0^2) \, dr \right] = 1,$$

e il confronto con la (133,13), dà

$$r_0 = 2 \int_0^\infty (1 - \chi_0^2) \, dr.$$

Dall'equazione (133,1) con $U(r) < 0$, la cui soluzione è la funzione χ_0, segue che $\chi_0(r) < \chi_0(\infty) = 1$. Quindi si ha sempre $r_0 > 0$.

2. Determinare la variazione delle fasi δ_l in seguito alla variazione del campo $U(r)$.

Soluzione. Facendo variare $U(r)$ nell'equazione di Schrödinger

$$\chi_l'' + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - \frac{l(l+1)}{r^2} - U \right] \chi_l = 0,$$

otteniamo

$$\delta\chi_l'' + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - \frac{l(l+1)}{r^2} - U \right] \delta\chi_l = \frac{2m}{\hbar^2} \varkappa_l \, \delta U.$$

Moltiplicando la prima equazione per $\delta\chi_l$ e la seconda per χ_l, sottraendo membro a membro l'una dall'altra e integrando in dr, troviamo

$$(\chi_l \delta\chi_l' - \chi_l' \delta\chi_l)\,|_{r \to \infty} = \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty \chi_l^2 \, \delta U \, dr.$$

Sostituendo nel primo membro dell'uguaglianza le espressioni asintotiche

$$\chi_l = \operatorname{sen}\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right),$$

$$\delta\chi_l = \delta(\delta_l) \cos\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right)$$

(la scelta del coefficiente 1 in questa espressione determina la normalizzazione adottata per χ_l), otteniamo

$$\delta(\delta_l) = -\frac{2m}{k\hbar^2} \int_0^\infty \chi_l^2 \, \delta U \, dr.$$

Da questa formula si possono trarre alcune conclusioni relative al segno delle fasi δ_l considerate come funzioni continue dell'energia. Per eliminare la non univocità nella definizione di queste funzioni (costante additiva multipla di π), normalizziamole con la condizione $\delta_l(\infty) = 0$.

Iniziando da $U = 0$, quando tutte le δ_l sono nulle, e aumentando gradualmente $|U|$, troviamo che in un campo repulsivo ($U > 0$) tutte le δ_l sono negative, e in un campo attrattivo ($U < 0$) positive. In un campo repulsivo si ha $\delta_l(0) = 0$ e, di conseguenza, a piccole energie le δ_l sono piccole; l'ampiezza di diffusione è quindi negativa: $f \approx \delta_0/k < 0$. In un campo attrattivo si può trarre una conclusione analoga sul segno positivo di f solo nel caso di assenza di livelli; in caso contrario, per E piccole le fasi δ_l tendono non a zero ma a $n\pi$ (vedi (133,17)) e non si può quindi trarre alcuna conclusione sul segno di f.

3. Trovare la lunghezza di diffusione α e il raggio efficace di interazione r_0 per una buca di potenziale cilindrica di raggio a e di profondità U_0 che contiene un unico livello energetico discreto vicino a zero.

Soluzione. Procediamo come nel problema 1 del § 132, ma con la sola differenza che all'interno della buca non trascuriamo l'energia della particella $E = \hbar^2k^2/2m$ rispetto a U_0. Per determinare la fase δ_0, otteniamo l'equazione

$$k \operatorname{ctg}(\delta_0 + ak) = K \operatorname{ctg} aK,$$
$$K = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_0+E)}.$$

Perché nella buca vi sia un solo livello vicino a zero, deve essere

$$U_0 = \frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2}(1+\Delta)$$

con $\Delta \ll 1$ (vedi problema 1, § 33). Sviluppando l'equazione scritta in potenze di ka e di Δ, otteniamo

$$k \operatorname{ctg} \delta_0 \approx -\frac{\pi^2}{8a}\Delta + \frac{ak^2}{2},$$

da cui $\alpha = 1/\varkappa_0 = 8a/\pi^2\Delta$, $r_0 = a$. Il valore $\varkappa_0$ coincide, come doveva essere, con la grandezza $\sqrt{2m\,|E_1|}/\hbar$, dove E_1 è l'energia del livello nella buca (vedi problema 1, § 33).

4. Esprimere l'integrale $\int_0^a \chi^2\,dr$ del quadrato della funzione d'onda dello stato s in funzione della fase $\delta_0(k)$ per un campo con intensità $U(r)$ diversa da zero solo all'interno di una sfera di raggio a (*G. Lüders*, 1955).

Soluzione. Secondo la (128,10) abbiamo

$$\int_0^a \chi^2\,dr = \frac{1}{2k}\left[\chi' \cdot \frac{\partial\chi}{\partial k} - \chi\left(\frac{\partial\chi}{\partial k}\right)'\right]_{r=a},$$

dove l'apice indica la derivazione rispetto a r (e le derivate rispetto ad E nella (128,10) sono sostituite con le derivate rispetto a $k = \sqrt{2mE}/\hbar$). Poiché per $r = a$ il campo manca, nel secondo membro dell'uguaglianza si può usare la

funzione d'onda del moto libero: $\chi = 2 \operatorname{sen}(kr + \delta_0)$ (normalizzazione secondo la (33,20)). Otteniamo finalmente

$$\int_0^a \chi^2 \, dr = 2\left(a + \frac{d\delta_0}{dk}\right) - \frac{1}{k} \operatorname{sen} 2(ka + \delta_0) > 0.$$

Poiché l'integrale di χ^2 è a priori positivo, anche il secondo membro dell'uguaglianza deve essere positivo[1]).

§ 134. *Risonanza su un livello quasi-discreto*

Un sistema suscettibile di decadimento non ha a rigore, uno spettro energetico discreto. Una particella prodotta nel decadimento va a finire all'infinito; in questo senso il moto del sistema è infinito, e quindi il suo spettro energetico è continuo.

Tuttavia, può succedere che la probabilità di decadimento del sistema sia molto piccola. Un esempio molto semplice di questo genere è dato da una particella circondata da una barriera di potenziale sufficientemente alta e larga. Un'altra causa di metastabilità dello stato può essere la necessità di cambiare lo spin del sistema nel decadimento che avviene per effetto di una debole interazione spin-orbita.

Per tali sistemi con probabilità di decadimento piccola si può introdurre il concetto di stati *quasi-stazionari* in cui le particelle si muovono per un lungo tempo all'« interno del sistema » abbandonandolo dopo un intervallo di tempo considerevole τ, che possiamo chiamare « *vita media* » dello stato quasi-stazionario ($\tau \sim 1/w$, dove w è la probabilità di decadimento nell'unità di tempo). Lo spettro energetico di questi stati è *quasi-discreto*; esso è composto da una serie di livelli « allargati » la cui *larghezza* Γ è legata alla vita media da $\Gamma \sim \hbar/\tau$ (vedi (44,7)). Le larghezze dei livelli quasi-discreti sono piccole rispetto alle distanze fra di essi.

Considerando gli stati quasi-stazionari, si può applicare il metodo formale seguente. Finora abbiamo sempre considerato le soluzioni dell'equazione di Schrödinger con la condizione al contorno che richiede che la funzione d'onda sia finita all'infinito. In luogo di ciò, cercheremo ora soluzioni che rappresentano all'infinito un'onda sferica divergente; questo corrisponde a una particella che finisce con l'uscire dal sistema a seguito del suo decadimento. Poiché tale condizione al contorno è complessa, non si può affermare che gli autovalori dell'energia debbano essere reali. Al contrario, risolvendo

---

[1]) Questa disuguaglianza è stata ottenuta precedentemente mediante un procedimento diverso da *E. Wigner* (1955).

l'equazione di Schrödinger, otteniamo un insieme di valori complessi che scriveremo nella forma

$$E = E_0 - \frac{i\Gamma}{2}, \tag{134,1}$$

dove E_0 e Γ sono due grandezze positive (vedi piú avanti).

È facile vedere qual è il significato fisico dei valori complessi dell'energia. Il fattore temporale della funzione d'onda di uno stato quasi-stazionario ha la forma

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_0 t - \frac{\Gamma}{2\hbar}t\right).$$

Quindi tutte le probabilità determinate dai quadrati del modulo della funzione d'onda diminuiscono con il tempo secondo la legge $\exp(-\Gamma t/\hbar)$[1]. In particolare, anche la probabilità che la particella si trovi all'« interno del sistema » diminuisce secondo questa legge.

In tal modo, Γ determina la vita media dello stato; la probabilità di decadimento nell'unità di tempo è

$$w = \frac{\Gamma}{\hbar}. \tag{134,2}$$

A grandi distanze, la funzione d'onda di uno stato quasi-stazionario (onda divergente) contiene il fattore

$$\exp\left[\frac{ir}{\hbar}\sqrt{2m\left(E_0 - \frac{1}{2}i\Gamma\right)}\right],$$

che cresce esponenzialmente per $r \to \infty$ (la parte immaginaria della radice è negativa). Quindi l'integrale di normalizzazione $\int |\psi|^2 dV$ di queste funzioni diverge. Osserviamo, a tale proposito, che questa circostanza elimina la contraddizione apparente fra il fatto che il quadrato $|\psi|^2$ decresce con il tempo e la costanza dell'integrale di normalizzazione, che risulta dall'equazione d'onda.

---

[1]) Osserviamo che da qui si vede la necessità fisica che Γ sia positiva. Questa condizione è automaticamente garantita dalla condizione al contorno imposta all'infinito alla soluzione dell'equazione d'onda o dalla regola di aggiramento, che è a questa equivalente (vedi § 130), nelle formule della teoria delle perturbazioni. Supponiamo che le transizioni dal livello discreto n agli stati ν di uno spettro continuo siano dovute alla perturbazione costante V. Allora la correzione del secondo ordine al livello energetico è

$$E_n^{(2)} = \int \frac{|V_{n\nu}|^2 d\nu}{E_n^{(0)} - E_\nu + i0}$$

(vedi (33,10)). Da cui ricaviamo, secondo la (43,10),

$$\Gamma = -2\,\mathrm{Im}\,E_n^{(2)} = 2\pi \int |V_{n\nu}|^2 \delta(E_n^{(0)} - E_\nu)\, d\nu$$

in accordo con l'espressione (43,1) per la probabilità di transizione.

Determiniamo la forma della funzione d'onda descrivente il moto di una particella con energia vicina a uno dei livelli quasi-discreti del sistema.

Cosí come nel § 128, scriviamo l'espressione asintotica (a grandi distanze) della parte radiale della funzione d'onda nella forma (128,1)

$$R_l = \frac{1}{r}\left[A_l(E)\exp\left(-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r\right) + \right.$$
$$\left. + B_l(E)\exp\left(\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r\right)\right] \qquad (134,3)$$

e considereremo E come variabile complessa. Per valori reali positivi di E si ha

$$R_l = \frac{1}{r}\left[A_l(E)\,e^{ikr} + B_l(E)\,e^{-ikr}\right], \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \qquad (134,4)$$

con $A_l(E) = B_l^*(E)$ (vedi (128,3), (128,4)); la funzione $B_l(E)$ è presa qui sul bordo superiore del taglio fatto lungo il semiasse reale positivo.

La condizione che determina gli autovalori complessi dell'energia consiste nell'assenza di onda convergente nell'espressione asintotica (134,3). Questo significa che per $E = E_0 - i\Gamma/2$ il coefficiente $B_l(E)$ deve annullarsi:

$$B_l\left(E_0 - \frac{1}{2}i\Gamma\right) = 0. \qquad (134,5)$$

In tal modo, i livelli energetici quasi-discreti, cosí come i veri livelli energetici discreti, sono gli zeri della funzione $B_l(E)$. Ma, a differenza degli zeri corrispondenti ai veri livelli, essi non giacciono nel foglio fisico. Infatti, scrivendo la condizione (134,5), abbiamo supposto che la funzione d'onda cercata dello stato quasi-stazionario proviene dallo stesso termine nella (134,3), che è un'onda divergente ($\sim e^{ikr}$) anche per $E > 0$ (nella (134,4)). Ma il punto $E = E_0 - i\Gamma/2$ è situato sotto il semiasse reale positivo. Per raggiungere questo punto dal bordo superiore del taglio (dove sono determinati i coefficienti della (134,4)), senza abbandonare però il foglio fisico, si deve aggirare il punto $E = 0$. Ma allora $\sqrt{-E}$ cambierà il segno, cosicché l'onda divergente diventa un'onda convergente. Di conseguenza, per conservare il carattere divergente dell'onda, il passaggio deve essere eseguito direttamente verso il basso attraverso il taglio, cosicché si va a finire su un foglio che non è fisico.

Consideriamo ora i valori reali positivi dell'energia vicini a un livello quasi-discreto (è ovvio che Γ è sottintesa piccola; in caso contrario, tale vicinanza sarebbe impossibile). Sviluppando la fun-

zione $B_l(E)$ in potenze della differenza $E - (E_0 - i\Gamma/2)$ e limitandoci al termine del primo ordine, scriviamo

$$B_l(E) = \left(E - E_0 + \frac{i}{2}\Gamma\right) b_l, \tag{134,6}$$

dove b_l è una costante. Sostituendo questa espressione nella (134,4), otteniamo la seguente espressione della funzione d'onda di uno stato vicino allo stato quasi-stazionario:

$$R_l = \frac{1}{r}\left[\left(E - E_0 - \frac{i}{2}\Gamma\right) b_l^* e^{ikr} + \left(E - E_0 + \frac{i}{2}\Gamma\right) b_l e^{-ikr}\right]. \tag{134,7}$$

La fase δ_l di questa funzione è data dalla formula

$$\exp(2i\delta_l) = \frac{E - E_0 - i\Gamma/2}{E - E_0 + i\Gamma/2} \exp(2i\delta_l^{(0)}) =$$
$$= \left[1 - \frac{i\Gamma}{E - E_0 + i\Gamma/2}\right] \exp(2i\delta_l^{(0)}), \tag{134,8}$$

dove

$$\exp(2i\delta_l^{(0)}) = (-1)^{l+1} \frac{b_l^*}{b_l}. \tag{134,9}$$

Per $|E - E_0| \gg \Gamma$, la fase δ_l coincide con $\delta_l^{(0)}$, cosicché $\delta_l^{(0)}$ è il valore della fase lontano dalla risonanza.

Nella regione della risonanza δ_l dipende fortemente dall'energia. Riscrivendo la (134,8) con l'ausilio della formula

$$\exp(2i \operatorname{arctg} \lambda) = \frac{\exp(i \operatorname{arctg} \lambda)}{\exp(-i \operatorname{arctg} \lambda)} = \frac{1 + i\lambda}{1 - i\lambda}$$

nella forma

$$\delta_l = \delta_l^{(0)} + \operatorname{arctg} \frac{\Gamma}{2(E - E_0)}, \tag{134,10}$$

vediamo che, attraversando tutta la regione della risonanza (da $E \ll E_0$ e $E \gg E_0$), la fase varia di π.

Per $E = E_0 - i\Gamma/2$, la funzione (134,7) si riduce a

$$R_l = -\frac{i\Gamma}{r} b_l^* e^{ikr}.$$

Se la funzione d'onda è normalizzata con la condizione di uguaglianza all'unità dell'integrale di $|\psi|^2$ nella regione all'interno del sistema, il flusso totale in questa onda divergente, uguale a $v\,|i\Gamma b_l^*|^2$, deve coincidere con la probabilità di decadimento (134,2). Da cui ricaviamo

$$|b_l|^2 = \frac{1}{\hbar v \Gamma}. \tag{134,11}$$

I risultati ottenuti permettono di determinare l'ampiezza di diffusione elastica di una particella con energia E, vicina a un certo livello quasi-discreto di un sistema composto formato dal sistema diffusore e dalla particella diffusa. Nella formula generale (123,11), occorre sostituire l'espressione (134,8) nel termine con il valore di l al quale corrisponde il livello E_0. Allora otteniamo

$$f(\theta) = f^{(0)}(\theta) - \frac{2l+1}{k} \frac{\Gamma/2}{E - E_0 + i\Gamma/2} \exp(2i\delta_l^{(0)}) P_l(\cos\theta), \qquad (134,12)$$

dove $f^{(0)}(\theta)$ è l'ampiezza di diffusione lontano dalla risonanza, indipendente dalle proprietà dello stato quasi-stazionario (essa è determinata dalla formula (123,11) con $\delta_l = \delta_l^{(0)}$ in tutti i termini della somma)[1]). L'ampiezza $f^{(0)}(\theta)$ si chiama ampiezza di *diffusione di potenziale*, e il secondo termine nella formula (134,12) ampiezza di *diffusione di risonanza*. Quest'ultima ha un polo per $E = E_0 - i\Gamma/2$ che, conformemente a quanto detto sopra, si trova fuori dal foglio fisico[2]).

La formula (134,12) determina la diffusione elastica nella regione di risonanza su uno dei livelli quasi-discreti del sistema composto. Il dominio di applicabilità di questa funzione è determinata dalla condizione che la differenza $|E - E_0|$ sia piccola rispetto alla distanza D dai livelli quasi-discreti vicini

$$|E - E_0| \ll D. \qquad (134,13)$$

Questa formula si semplifica alquanto se si tratta di diffusione di particelle lente, vale a dire se la lunghezza d'onda delle particelle nella regione della risonanza è grande rispetto alle dimensioni del sistema diffusore. Allora è importante solo la diffusione s; supponiamo che il livello E_0 si riferisca precisamente al moto con $l = 0$. L'ampiezza della diffusione di potenziale si riduce ora alla costante reale $-\alpha$ (vedi § 132)[3]). Nell'ampiezza della diffusione di risonanza poniamo $l = 0$ e sostituiamo $\exp(2i\delta_0^{(0)})$ con l'unità, poiché $\delta_0^0 = -\alpha_k \ll 1$. Cosí, otteniamo

$$f(\theta) = -\alpha - \frac{\Gamma/2}{k(E - E_0 + i\Gamma/2)}. \qquad (134,14)$$

---

[1]) Se si tratta della diffusione di una particella carica da parte di un sistema di particelle cariche, bisogna usare allora per le fasi $\delta_l^{(0)}$ l'espressione (135,11).

[2]) Notiamo che la formula (133,15) per la diffusione di risonanza di particelle lente su un livello positivo ε con $l \neq 0$ per E vicine a ε corrisponde completamente al termine di risonanza nella (133,12). Allora i valori di E_0 e Γ sono dati dalle formule (133,16), e poiché E è piccola, la fase è $\delta_l^{(0)}$ piccola, cosicché $\exp(2i\delta_l^{(0)}) \approx 1$.

[3]) Si suppone che il campo diffusore decresca con sufficiente rapidità con la distanza. Nel § 145, i risultati esposti saranno applicati alla diffusione di neutroni lenti da parte di nuclei.

In una regione stretta $|E - E_0| \sim \Gamma$, il secondo termine è grande rispetto all'ampiezza α, e quest'ultima va omessa. Tuttavia, quando ci si allontana dal punto di risonanza i due termini possono equivalersi.

Nei ragionamenti precedenti si è implicitamente supposto che il livello E_0 non fosse troppo piccolo e che la regione della risonanza non si trovasse vicino al punto $E = 0$. Se invece si tratta della risonanza sul primo livello quasi-discreto del sistema composto, situato a una distanza dal punto $E = 0$ piccola rispetto alla distanza dal livello successivo ($E_0 \ll D$), lo sviluppo (134,6) può essere illecito; questo si vede già dal fatto che l'ampiezza (134,14) non tende per $E \to 0$ a un limite costante, come si richiederebbe per la diffusione s secondo la teoria generale.

Consideriamo il caso di un livello quasi-discreto vicino allo zero, supponendo di nuovo che le particelle diffuse siano abbastanza lente nella regione di risonanza perché solo la diffusione s sia importante.

Lo sviluppo dei coefficienti $B_l(E)$ della funzione d'onda deve essere eseguito ora secondo le potenze dell'energia stessa E. Il punto $E = 0$ è un punto di diramazione delle funzioni $B_l(E)$, e se si va dal bordo superiore del taglio al bordo inferiore aggirando questo punto $B_l(E)$ si converte in $B_l^*(E)$. Questo significa che lo sviluppo viene eseguito secondo le potenze di $\sqrt{-E}$ che cambia il segno nel cammino detto. Rappresentiamo i primi termini dello sviluppo della funzione $B_0(E)$ per E reali positive nella forma

$$B_0(E) = \left(E - \varepsilon_0 + i\gamma\sqrt{E}\right) b_0(E), \tag{134,15}$$

dove ε_0 e γ sono costanti reali, e $b_0(E)$ una funzione dell'energia pure sviluppabile secondo le potenze di $\sqrt{E}$ ma non avente zeri vicino al punto $E = 0$[1]). Al livello quasi-discreto $E = E_0 - i\Gamma/2$ corrisponde l'annullarsi del fattore $E - \varepsilon_0 + i\gamma\sqrt{E}$, prolungato nel semipiano inferiore del foglio non fisico; quindi per la determinazione di E_0 e Γ si ha l'equazione

$$E_0 - \frac{i}{2}\Gamma - \varepsilon_0 + i\gamma\sqrt{E_0 - \frac{1}{2}i\Gamma} = 0 \tag{134,16}$$

(le costanti ε_0 e γ devono essere positive perché siano positive E_0 e Γ). Cosí, al livello di larghezza $\Gamma \ll E_0$ corrisponde la relazione $\varepsilon_0 \gg \gamma^2$ fra le costanti ε_0 e γ. Inoltre, dalla (134,16) ricaviamo $E_0 = \varepsilon_0$, $\Gamma = 2\gamma\sqrt{\varepsilon_0}$.

---

[1]) La funzione $b_0(E)$ determina, secondo la (134,9), la fase della diffusione di potenziale. Nella diffusione di particelle lente i primi termini del suo sviluppo sono

$$b_0(E) = \text{costante} \cdot i\,(1 + i\alpha k).$$

Nel caso considerato l'espressione (134,15) sostituisce la formula (134,6); devono essere modificate corrispondentemente le formule successive (occorre sostituire dappertutto E_0 con ε_0 e Γ con $2\gamma\sqrt{E}$). Quindi per l'ampiezza di diffusione otteniamo, in luogo della (134,14), l'espressione seguente:

$$f = -\alpha \frac{\hbar\gamma}{\sqrt{2m}\,(E-\varepsilon_0+i\gamma\sqrt{E})} \tag{134,17}$$

(abbiamo sostituito qui $k = \sqrt{2mE}/\hbar$, dove m è la massa ridotta della particella e del sistema diffusore). Per $E \to 0$, questa ampiezza tende, come deve essere, a un limite costante (ciò che giustifica la forma dello sviluppo (134,15)).

È da notare che l'espressione (134,17) include in sé anche il caso in cui un livello discreto reale del sistema composto tende a zero; questo caso si presenta per una relazione adeguata fra le costanti ε_0 e γ. Se $|\varepsilon_0| \ll \gamma^2$, per le energie $E \ll \gamma^2$ si può trascurare il primo termine (E) nel denominatore del termine di risonanza.

Trascurando anche l'ampiezza di diffusione di potenziale α, otteniamo la formula

$$f = -\left[ik - \frac{\sqrt{2m}}{\hbar}\frac{\varepsilon_0}{\gamma}\right]^{-1},$$

coincidente con la formula (133,7) (con $\varkappa = -\sqrt{2m}\,\varepsilon_0/\hbar\gamma$). Essa corrisponde alla risonanza sul livello $E = \varepsilon_0^2/\gamma^2$ che è un livello discreto vero o virtuale a seconda che la costante $\varkappa$ è positiva o negativa.

§ 135. *Formula di Rutherford*

La diffusione in un campo coulombiano presenta un interesse dal punto di vista delle applicazioni fisiche, tanto piú per il fatto che il problema quanto-meccanico degli urti può essere risolto in questo caso esattamente fino in fondo.

In presenza di una direzione privilegiata (nel dato caso la direzione della particella incidente), è opportuno risolvere l'equazione di Schrödinger nel campo coulombiano in coordinate paraboliche ξ, η, φ (§ 37). Il problema della diffusione di una particella in un campo centrale gode di simmetria assiale. Quindi la funzione d'onda ψ non dipende dall'angolo φ. Scriviamo la soluzione particolare dell'equazione di Schrödinger (37,6) nella forma

$$\psi = f_1(\xi)\, f_2(\eta) \tag{135,1}$$

(la (37,7) con $m = 0$) e, conformemente a ciò, dopo la separazione delle variabili otteniamo le equazioni (37,8) con $m = 0$[1]):

$$\frac{d}{d\xi}\left(\xi\frac{df_1}{d\xi}\right)+\left[\frac{k^2}{4}\xi-\beta_1\right]f_1=0,$$
$$\frac{d}{d\eta}\left(\eta\frac{df_2}{d\eta}\right)+\left[\frac{k^2}{4}\eta-\beta_2\right]f_2=0,\quad \beta_1+\beta_2=1. \tag{135,2}$$

È ovvio che l'energia della particella diffusa è positiva; abbiamo posto $E = k^2/2$. I segni nelle equazioni (135,2) corrispondono al caso di un campo repulsivo; per la sezione di diffusione in un campo attrattivo si ottiene precisamente lo stesso risultato finale.

Dobbiamo trovare una soluzione dell'equazione di Schrödinger tale che per z negativi ed r grandi abbia la forma di un'onda piana:

$$\psi\sim e^{ikz} \text{ per } -\infty<z<0,\ r\to\infty,$$

ciò che corrisponde a una particella incidente nella direzione positiva dell'asse z. Vedremo in seguito che la condizione posta può essere soddisfatta da un integrale particolare (135,1) (e non dalla somma di integrali con diversi valori di β_1, β_2).

Questa condizione si scrive in coordinate paraboliche come segue

$$\psi\sim e^{\frac{ik}{2}(\xi-\eta)} \text{ per } \eta\to\infty \text{ e per tutte le } \xi.$$

Essa può essere soddisfatta soltanto se

$$f_1(\xi)=e^{ik\xi/2}, \tag{135,3}$$

e $f_2(\eta)$ soddisfa la condizione

$$f_2(\eta)\sim e^{-ik\eta/2} \text{ per } \eta\to\infty. \tag{135,4}$$

Sostituendo la (135,3) nella prima equazione (135,2), si vede che questa funzione soddisfa effettivamente l'equazione se $\beta_1 = ik/2$. La seconda equazione (135,2) con $\beta_2 = 1 - \beta_1$ assume allora la forma

$$\frac{d}{d\eta}\left(\eta\frac{df_2}{d\eta}\right)+\left(\frac{k^2}{4}\eta-1+\frac{ik}{2}\right)f_2=0.$$

Cerchiamo la sua soluzione nella forma

$$f_2(\eta)=e^{-ik\eta/2}w(\eta), \tag{135,5}$$

dove la funzione $w(\eta)$ tende a un limite costante per $\eta\to\infty$. Otteniamo per $w(\eta)$ l'equazione

$$\eta w''+(1-ik\eta)w'-w=0, \tag{135,6}$$

che, introducendo la nuova variabile $\eta_1 = ik\eta$, si riduce all'equazione della funzione ipergeometrica confluente con parametri $\alpha =$

[1]) Usiamo in questo paragrafo unità coulombiane (vedi pag. 150).

$= -i/k$, $\gamma = 1$. Fra le soluzioni dell'equazione (135,6) dobbiamo prendere quella che, moltiplicata per $f_1(\xi)$, contenga solo un'onda sferica divergente (cioè diffusa), ma non una onda convergente. Tale soluzione è la funzione

$$w = \text{costante} \cdot F\left(-\frac{i}{k}, 1, ik\eta\right).$$

Riunendo cosí le espressioni ottenute, troviamo la soluzione esatta seguente dell'equazione di Schrödinger, che descrive la diffusione:

$$\psi = e^{-\frac{\pi}{2k}} \Gamma\left(1+\frac{i}{k}\right) e^{\frac{ik}{2}(\xi-\eta)} F\left(-\frac{i}{k}, 1, ik\eta\right). \qquad (135,7)$$

Abbiamo scelto la costante di normalizzazione di ψ in modo tale che l'onda piana incidente abbia ampiezza 1 (vedi piú avanti).

Per separare in questa funzione l'onda incidente e l'onda diffusa, occorre considerarne la sua forma a grandi distanze dal centro. Usando i primi due termini dello sviluppo asintotico della funzione ipergeometrica confluente (*d*, 14), otteniamo per η grandi

$$F\left(-\frac{i}{k}, 1, ik\eta\right) \approx \frac{(-ik\eta)^{i/k}}{\Gamma\left(1+\frac{i}{k}\right)}\left(1+\frac{1}{ik^3\eta}\right) +$$

$$+\frac{(ik\eta)^{-i/k}}{\Gamma\left(-\frac{i}{k}\right)} \frac{e^{ik\eta}}{ik\eta} = \frac{e^{\pi/2k}}{\Gamma\left(1+\frac{i}{k}\right)}\left(1+\frac{1}{ik^3\eta}\right) e^{\frac{i}{k}\ln k\eta} -$$

$$-\frac{\frac{i}{k} e^{\pi/2k}}{\Gamma\left(1-\frac{i}{k}\right)} \frac{e^{ik\eta}}{ik\eta} e^{-\frac{i}{k}\ln k\eta}.$$

Sostituendo questa espressione nella (135,7) e passando a coordinate sferiche ($\xi - \eta = 2z$, $\eta = r - z = r(1 - \cos\theta)$), otteniamo finalmente l'espressione asintotica seguente della funzione d'onda:

$$\psi = \left[1 + \frac{1}{ik^3 r(1-\cos\theta)}\right] \exp\left\{ikz + \frac{i}{k}\ln[kr(1-\cos\theta)]\right\} +$$

$$+\frac{f(\theta)}{r}\exp\left\{ikr - \frac{i}{k}\ln(2kr)\right\}, \qquad (135,8)$$

dove

$$f(\theta) = -\frac{1}{2k^2 \operatorname{sen}^2\frac{\theta}{2}} \frac{\Gamma\left(1+\frac{i}{k}\right)}{\Gamma\left(1-\frac{i}{k}\right)} \exp\left(-\frac{2i}{k}\ln\operatorname{sen}\frac{\theta}{2}\right). \qquad (135,9)$$

Il primo termine nella (135,8) rappresenta l'onda incidente. Come si vede, poiché il campo coulombiano decresce lentamente, l'onda

piana incidente subisce una distorsione persino a grandi distanze dal centro, come mostra la presenza del termine logaritmico nella fase, nonché del termine dell'ordine di $1/r$ nell'ampiezza dell'onda[1]). Il termine logaritmico distorcente della fase si trova anche nell'onda sferica diffusa rappresentata dal secondo termine nella (135,8). Ma queste differenze dalla forma asintotica usuale della funzione d'onda (123,3) sono inessenziali perché danno alla densità di corrente correzioni che tendono a zero per $r \to \infty$.

Si ottiene cosí per la sezione di diffusione $d\sigma = |f(\theta)|^2\, do$ la formula

$$d\sigma = \frac{do}{4k^4 \operatorname{sen}^4 \frac{\theta}{2}},$$

o, nelle unità ordinarie,

$$d\sigma = \left(\frac{\alpha}{2mv^2}\right)^2 \frac{do}{\operatorname{sen}^4 \frac{\theta}{2}} \tag{135,10}$$

($v = k\hbar/m$ è la velocità della particella). Questa formula coincide con la *formula di Rutherford* nota dalla meccanica classica. In tal modo, la meccanica classica e la meccanica quantistica danno lo stesso risultato per la diffusione in un campo coulombiano (*N. Mott, W. Gordon*, 1928). È naturale che anche la formula di Born (126,12) porta alla stessa espressione (135,10).

Diamo, per eventuali usi, l'espressione dell'ampiezza di diffusione (135,9) scritta come somma di funzioni sferiche. Essa si ottiene sostituendo nella (124,5) le fasi dalla (36,28)[2]):

$$\exp\left(2i\delta_l^{\text{coulomb}}\right) = \frac{\Gamma\left(l+1+\frac{i}{k}\right)}{\Gamma\left(l+1-\frac{i}{k}\right)}. \tag{135,11}$$

Si ottiene cosí

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_l (2l+1) \frac{\Gamma\left(l+1+\frac{i}{k}\right)}{\Gamma\left(l+1-\frac{i}{k}\right)} P_l(\cos\theta). \tag{135,12}$$

---

[1]) La natura di questa distorsione risulta con chiarezza già dal quadro classico. Considerando una famiglia di traiettorie classiche coulombiane iperboliche con la stessa direzione di incidenza (parallela all'asse z), si vede che l'equazione di una superficie normale a queste traiettorie, a grandi distanze dal centro diffusore ($z \to -\infty$), tende, come è facile mostrare, a $z + k^{-2} \ln k\,(r - z) =$ costante, anziché a $z =$ costante. Questa superficie coincide esattamente con la superficie della fase costante dell'onda incidente nella (135,8).

[2]) La grandezza $\delta_l^{\text{coulomb}}$ in questa formula si differenzia dalla fase coulombiana vera (divergente) di una grandezza uguale per tutti gli l.

I segni nell'ampiezza (135,9) corrispondono a un campo repulsivo coulombiano. Per un campo attrattivo, l'espressione (135,9) deve essere sostituita dalla sua complessa coniugata. Nell'ultimo caso, $f(\theta)$ diventa infinita nei poli della funzione $\Gamma(1 - i/k)$, cioè nei punti in cui la variabile indipendente della funzione Γ è un numero intero negativo o zero (allora, $\operatorname{Im} k > 0$, e la funzione $r\psi$ diminuisce all'infinito). I valori dell'energia corrispondenti sono

$$\frac{k^2}{2} = -\frac{1}{2n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots,$$

e coincidono con i livelli energetici discreti nel campo attrattivo coulombiano (vedi § 128).

§ 136. *Sistema di funzioni d'onda dello spettro continuo*

Studiando il moto in un campo a simmetria centrale, abbiamo considerato nel cap. V gli stati stazionari in cui la particella ha insieme con valori determinati dell'energia, anche valori determinati del momento angolare orbitale l e della sua proiezione m. Le funzioni d'onda di questi stati dello spettro discreto (ψ_{nlm}) e dello spettro continuo (ψ_{klm}, energia $\hbar^2k^2/2m$) formano un sistema completo secondo cui si può sviluppare la funzione d'onda di uno stato arbitrario. Tale sistema non è però adeguato all'impostazione dei problemi nella teoria della diffusione. È comodo qui un altro sistema in cui le funzioni d'onda dello spettro continuo sono caratterizzate da un determinato andamento asintotico: all'infinito c'è un'onda piana $\exp(i\mathbf{kr})$, e con essa un'onda sferica divergente; in questi stati la particella ha un'energia determinata, ma non un determinato momento angolare né una proiezione determinata di quest'ultimo.

Conformemente alle (123,6) e (123,7), tali funzioni d'onda (che indichiamo qui con $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$) sono date dalla formula

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(+)} = \frac{1}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) e^{i\delta_l} R_{kl}(r) P_l\left(\frac{\mathbf{kr}}{kr}\right). \qquad (136,1)$$

L'argomento dei polinomi di Legendre è scritto qui nella forma $\cos\theta = \mathbf{kr}/kr$, per cui questa espressione non è piú legata a una scelta determinata degli assi coordinati (come nella (123,6) dove l'asse z coincide con la direzione dell'onda piana progressiva). Assegnando al vettore $\mathbf{k}$ valori diversi, otteniamo un insieme di funzioni d'onda che, come verrà ora dimostrato, sono ortogonali e normalizzate con la regola solita per lo spettro continuo

$$\int \psi_{\mathbf{k}'}^{(+)*} \psi_{\mathbf{k}}^{(+)} \, dV = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}). \qquad (136,2)$$

Osserviamo, al fine della dimostrazione[1]), che il prodotto $\psi_{\mathbf{k}'}^{(+)*}\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$ si esprime mediante la duplice somma su l e su l' dei termini contenenti i prodotti

$$P_l\left(\frac{\mathbf{kr}}{kr}\right) P_{l'}\left(\frac{\mathbf{k'r}}{k'r}\right).$$

L'integrazione secondo le direzioni di $\mathbf{r}$ va eseguita mediante la formula

$$\int P_l\left(\frac{\mathbf{kr}}{kr}\right) P_{l'}\left(\frac{\mathbf{k'r}}{k'r}\right) do = \delta_{ll'}\frac{4\pi}{2l+1} P_l\left(\frac{\mathbf{kk'}}{kk'}\right) \qquad (136,3)$$

(cfr. con la formula (c, 12) dell'Appendice matematica), dopo di che resta

$$\int \psi_{\mathbf{k}'}^{(+)*}\psi_{\mathbf{k}}^{(+)} dV = \frac{\pi}{kk'}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\exp\times$$
$$\times\left[i\delta_l(k) - i\delta_l(k')\right] P_l(\cos\gamma)\int_0^{\infty} R_{k'l}R_{kl}r^2\,dr,$$

dove γ è l'angolo fra $\mathbf{k}$ e $\mathbf{k}'$. Ma le funzioni radiali R_{kl} sono ortogonali e normalizzate con la condizione

$$\int_0^{\infty} R_{k'l}R_{kl}r^2\,dr = 2\pi\delta(k'-k).$$

Quindi nei coefficienti che precedono gli integrali possiamo porre $k = k'$; usando inoltre la formula (124,3), abbiamo

$$\int \psi_{\mathbf{k}'}^{(+)*}\psi_{\mathbf{k}}^{(+)} dV = \frac{2\pi^2}{k^2}\delta(k'-k)\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\gamma) =$$
$$= \frac{8\pi^2}{k^2}\delta(k'-k)\,\delta(1-\cos\gamma).$$

L'espressione nel secondo membro è uguale a zero per tutti i $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$, e dopo la moltiplicazione per $2\pi k^2 \operatorname{sen}\gamma\, d\gamma\, dk/(2\pi)^3$ e l'integrazione in tutto lo spazio $\mathbf{k}$ dà 1, ciò che dimostra la formula (136,2).

Accanto al sistema di funzioni $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$, si può anche introdurre un sistema corrispondente agli stati in cui all'infinito si ha l'onda piana

---

[1]) Solo l'ortogonalità delle funzioni $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$ richiede, di fatto, una dimostrazione speciale. Quanto alla loro normalizzazione, essa potrebbe essere stabilita direttamente a partire dalla forma asintotica delle funzioni (cfr. § 21). Sotto questo aspetto, l'osservanza della (136,2) è evidente già dal fatto che per $r \to \infty$ l'unico termine non decrescente in queste funzioni è $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)} \approx e^{i\mathbf{kr}}$.

e con essa un'onda sferica convergente. Queste funzioni, che indichiamo con $\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}$, si ottengono dalle funzioni $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$ secondo la formula

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(-)} = \psi_{-\mathbf{k}}^{(+)*}. \tag{136,4}$$

Infatti, la coniugazione complessa trasforma un'onda divergente (e^{ikr}/r) in convergente (e^{-ikr}/r), e l'onda piana assume la forma $e^{-i\mathbf{kr}}$. Per conservare la vecchia definizione di $\mathbf{k}$ (onda piana $e^{i\mathbf{kr}}$), bisogna inoltre sostituire $\mathbf{k}$ con $-\mathbf{k}$, come è stato fatto nella (136,4). Osservando che $P_l(-\cos\theta) = (-1)^l P_l(\cos\theta)$, dalla (136,1) otteniamo

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(-)} = \frac{1}{2k}\sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1)\, e^{-i\delta_l} R_{kl}(r)\, P_l\left(\frac{\mathbf{kr}}{kr}\right). \tag{136,5}$$

Il caso del campo coulombiano è estremamente importante. Le funzioni $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$ (e $\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}$) si possono scrivere qui in forma chiusa direttamente secondo la formula (135,7). Esprimiamo le coordinate paraboliche come segue

$$\frac{k}{2}(\xi - \eta) = kz = \mathbf{kr}, \quad k\eta = k(r - z) = kr - \mathbf{kr}.$$

Otteniamo cosí per il campo coulombiano repulsivo[1])

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(+)} = e^{-\pi/2k}\Gamma\left(1 + \frac{i}{k}\right) e^{i\mathbf{kr}} F\left(-\frac{i}{k},\ 1,\ i(kr - \mathbf{kr})\right), \tag{136,6}$$

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(-)} = e^{-\pi/2k}\Gamma\left(1 - \frac{i}{k}\right) e^{i\mathbf{kr}} F\left(\frac{i}{k},\ 1,\ -i(kr + \mathbf{kr})\right). \tag{136,7}$$

Le funzioni d'onda per il campo coulombiano attrattivo si ottengono da cui cambiando contemporaneamente i segni di k e di r:

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(+)} = e^{\pi/2k}\Gamma\left(1 - \frac{i}{k}\right) e^{i\mathbf{kr}} F\left(\frac{i}{k},\ 1,\ i(kr - \mathbf{kr})\right), \tag{136,8}$$

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(-)} = e^{\pi/2k}\Gamma\left(1 + \frac{i}{k}\right) e^{i\mathbf{kr}} F\left(-\frac{i}{k},\ 1,\ -i(kr + \mathbf{kr})\right). \tag{136,9}$$

L'azione del campo coulombiano sul moto della particella in prossimità dell'origine delle coordinate può essere caratterizzata dal rapporto fra il quadrato del modulo di $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$ o di $\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}$ nel punto $r = 0$ e il quadrato del modulo della funzione d'onda $\psi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{kr}}$ del moto libero. La formula

$$\Gamma\left(1 + \frac{i}{k}\right)\Gamma\left(1 - \frac{i}{k}\right) = \frac{i}{k}\Gamma\left(\frac{i}{k}\right)\Gamma\left(1 - \frac{i}{k}\right) = \frac{\pi}{k\,\mathrm{sh}\,\frac{\pi}{k}}$$

---

[1]) In unità coulombiane.

permette di trovare facilmente per un campo repulsivo

$$\frac{|\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(0)|^2}{|\psi_{\mathbf{k}}|^2}=\frac{|\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}(0)|^2}{|\psi_{\mathbf{k}}|^2}=\frac{2\pi}{k(e^{2\pi/k}-1)} \tag{136,10}$$

e per un campo attrattivo

$$\frac{|\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(0)|^2}{|\psi_{\mathbf{k}}|^2}=\frac{|\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}(0)|^2}{|\psi_{\mathbf{k}}|^2}=\frac{2\pi}{k(1-e^{-2\pi/k})}. \tag{136,11}$$

Le funzioni $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$ e $\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}$ hanno una parte importante nei problemi legati alle applicazioni della teoria delle perturbazioni nello spettro continuo. Supponiamo che in seguito a una perturbazione $\hat{V}$ la particella compia una transizione fra stati dello spettro continuo. La probabilità di transizione è data dall'elemento di matrice

$$\int \psi_f^* \hat{V} \psi_i \, dV. \tag{136,12}$$

Sorge il problema: quali soluzioni dell'equazione d'onda devono precisamente essere prese come funzione d'onda iniziale (ψ_i) e funzione d'onda finale (ψ_f) per ottenere l'ampiezza di transizione della particella da uno stato con quantità di moto $\hbar\mathbf{k}$ in un altro stato con quantità di moto $\hbar\mathbf{k}'$ all'infinito[1]). Mostriamo che a tale scopo occorre prendere

$$\psi_i=\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}, \quad \psi_f=\psi_{\mathbf{k}'}^{(-)} \tag{136,13}$$

(*A. Sommerfeld*, 1931).

Questo fatto diventa evidente se consideriamo come potrebbe essere risolto il problema posto con il metodo della teoria delle perturbazioni, applicato non soltanto alla perturbazione $\hat{V}$, ma anche al campo $U(r)$ in cui la particella si muove. Nell'approssimazione d'ordine zero (rispetto ad U), l'elemento di matrice (136,12) ha la forma

$$V_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}=\int e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}}\hat{V}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\,dV.$$

Nelle approssimazioni successive (rispetto ad U), questo integrale va sostituito da una serie nella quale ciascun termine è espresso da un

---

[1]) Esempio di tale processo: un elettrone, nell'urto con un nucleo pesante immobile, emette un fotone, cambiando allora la sua energia e la direzione del suo moto; la perturbazione $\hat{V}$ è l'interazione dell'elettrone con il campo di irraggiamento, e il campo coulombiano del nucleo è il campo U per il quale sono definite le funzioni $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$ e $\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}$ (vedi vol. IV, §§ 90, 93). Un altro esempio è dato dall'urto di un elettrone con un atomo, accompagnato dalla ionizzazione di quest'ultimo (vedi problema 4, § 148).

integrale della forma

$$\int \frac{V_{\mathbf{k}'\mathbf{k}_1} U_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} \cdots U_{\mathbf{k}_n\mathbf{k}}}{(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}_1} + i0) \ldots (E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}_n} + i0)} d^3k_1 \ldots d^3k_n$$

(cfr. §§ 43, 130); nei numeratori si trovano (disposti in successioni diverse) gli elementi di matrice rispetto alle onde piane imperturbate, e nelle integrazioni tutti i poli vanno aggirati secondo una stessa regola. D'altra parte, questa serie può essere ottenuta come elemento di matrice (136,12) con funzioni d'onda ψ_i e ψ_f, rappresentate sotto forma di serie della teoria delle perturbazioni rispetto al campo U. Il fatto che il risultato è dato dalla somma di integrali in cui tutti i poli vanno aggirati secondo una stessa regola significa quindi che secondo questa stessa regola vanno aggirati i poli nei termini delle serie che rappresentano ψ_i e ψ_f^*. Ma risolvendo l'equazione d'onda secondo la teoria delle perturbazioni, usando sempre questa regola di aggiramento, si ottiene una soluzione contenente nella sua parte asintotica un'onda divergente (insieme con l'onda piana). In altre parole, le funzioni d'onda che nell'approssimazione d'ordine zero (rispetto ad U) avevano la forma

$$\psi_i = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \psi_f^* = e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}},$$

devono essere sostituite con le soluzioni esatte dell'equazione d'onda, rispettivamente, con $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$ e $\psi_{-\mathbf{k}'}^{(+)} = (\psi_{\mathbf{k}'}^{(-)})^*$; questo dimostra la (136,13).

La scelta di $\psi_{\mathbf{k}'}^{(-)}$ come funzione d'onda finale riguarda anche i casi di transizione da uno stato dello spettro discreto in uno stato dello spettro continuo (è ovvio che la questione del modo di scegliere ψ_i in questo caso non si pone).

§ 137. *Urti di particelle identiche*

Il caso dell'urto di due particelle identiche richiede un esame particolare. L'identità delle particelle comporta, nella meccanica quantistica, una peculiare interazione di scambio fra queste particelle. Questa interazione incide in modo determinante anche sulla diffusione (*N. Mott*, 1930)[1]).

La funzione d'onda orbitale di un sistema di due particelle deve essere simmetrica o antisimmetrica rispetto alle particelle a seconda che il loro spin totale è pari o dispari (vedi § 62). Quindi la funzione d'onda, che descrive la diffusione e che si ottiene risolvendo l'equazione di Schrödinger ordinaria, deve essere simmetrizzata o antisimmetrizzata rispetto alle particelle. Lo scambio delle particelle è

[1]) L'interazione diretta spin-orbita è qui, come precedentemente, trascurata.

equivalente all'inversione della direzione del raggio vettore che le congiunge. Nel sistema di coordinate dove il centro d'inerzia è in quiete questo significa che r resta invariato e che l'angolo θ va sostituito con $\pi - \theta$ ($z = r \cos \theta$ diventa allora $-z$). Quindi, in luogo dell'espressione asintotica (123,3) per la funzione d'onda dobbiamo scrivere

$$\psi = e^{ikz} \pm e^{-ikz} + \frac{1}{r} e^{ikr} [f(\theta) \pm f(\pi - \theta)]. \qquad (137,1)$$

Poiché le particelle sono identiche, è ovvio che non si può dire quale di esse è la particella proiettile e quale la particella bersaglio. Nel sistema del centro d'inerzia si hanno due onde incidenti identiche che si propagano l'una incontro all'altra: e^{ikz} e e^{-ikz}. L'onda sferica divergente nella (137,1) tiene conto della diffusione delle due particelle, e la corrente calcolata mediante quest'onda dà la probabilità che una delle particelle sia diffusa nell'elemento dato di angolo solido do. La sezione di diffusione è il rapporto fra questa corrente e la densità di corrente in ciascuna delle onde piane incidenti, cioè è determinata, come precedentemente, dal quadrato del modulo del coefficiente di e^{ikr}/r nella funzione d'onda (137,1).

Cosí, se lo spin totale delle particelle collidenti è pari la sezione di diffusione ha la forma

$$d\sigma_s = |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 \, do, \qquad (137,2)$$

e se è dispari

$$d\sigma_a = |f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2 \, do. \qquad (137,3)$$

L'interazione di scambio è caratterizzata dalla comparsa del termine di interferenza $f(\theta) f^*(\pi - \theta) + f^*(\theta) f(\pi - \theta)$. Se le particelle fossero differenti, come nella meccanica classica, la probabilità di diffusione di una di esse nell'elemento dato di angolo solido do sarebbe semplicemente uguale alla somma delle probabilità di una delle particelle di venir diffusa nell'angolo θ e l'altra nell'angolo $\pi - \theta$; in altre parole, la sezione sarebbe uguale a

$$\{|f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2\} \, do.$$

Nel caso limite di velocità piccole, l'ampiezza di diffusione (se la legge di interazione delle particelle decresce abbastanza rapidamente con la distanza) tende a un limite costante indipendente dagli angoli (§ 132). In questo caso, come si vede dalla (137,3) $d\sigma_a$ si annulla, cioè vengono diffuse l'una da parte dell'altra soltanto le particelle con spin totale pari.

Nelle formule (137,2), (137,3) si suppone che lo spin totale delle particelle collidenti abbia un valore determinato. Se invece le particelle non si trovano in stati con spin determinati, per trovare la

sezione, occorre prendere la media su tutti gli stati di spin possibili considerandoli equiprobabili.

È stato mostrato nel § 62, che, del numero totale $(2s+1)^2$ di diversi stati di spin di un sistema di due particelle con spin s, $s(2s+1)$ stati corrispondono a spin totale pari e $(s+1)(2s+1)$ a spin dispari (se s è semintero), o viceversa (se s è intero). Supponiamo dapprima che lo spin s delle particelle sia semintero. Allora la probabilità che il sistema di due particelle collidenti abbia S pari è $\frac{s(2s+1)}{(2s+1)^2} = \frac{s}{2s+1}$, e la probabilità che abbia S dispari è $\frac{s+1}{2s+1}$. Ne segue che la sezione di diffusione è

$$d\sigma = \frac{s}{2s+1}\, d\sigma_s + \frac{s+1}{2s+1}\, d\sigma_a. \tag{137,4}$$

Sostituendo qui la (137,2) e la (137,3), otteniamo

$$d\sigma = \Big\{ |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 - \\ - \frac{1}{2s+1}\,[f(\theta)\, f(\pi-\theta)^* + f(\theta)^*\, f(\pi-\theta)] \Big\}\, do. \tag{137,5}$$

In modo analogo per s intero si ottiene

$$d\sigma = \Big\{ |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 + \\ + \frac{1}{2s+1}\,[f(\theta)\, f(\pi-\theta)^* + f(\theta)^*\, f(\pi-\theta)] \Big\}\, do. \tag{137,6}$$

Come esempio scriviamo le formule per l'urto di due elettroni interagenti secondo la legge di Coulomb ($U = e^2/r$). La sostituzione dell'espressione (135,9) nella formula (137,5) con $s = 1/2$ (in unità solite) dopo un calcolo semplice dà

$$d\sigma = \left(\frac{e^2}{m_0 v^2}\right)^2 \left[\frac{1}{\operatorname{sen}^4 \frac{\theta}{2}} + \frac{1}{\cos^4 \frac{\theta}{2}} - \frac{1}{\operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2} \cos^2 \frac{\theta}{2}} \cos\left(\frac{e^2}{\hbar v} \ln \operatorname{tg}^2 \frac{\theta}{2}\right) \right] do \tag{137,7}$$

(in luogo della massa ridotta $m = m_0/2$, abbiamo introdotto la massa m_0 dell'elettrone). Questa formula si semplifica sensibilmente se la velocità è cosí grande che $e^2 \ll v\hbar$ (osserviamo che questa è precisamente la condizione per l'applicabilità della teoria delle perturbazioni al campo coulombiano). Allora il coseno nel terzo termine si può sostituire con 1, e si ottiene

$$d\sigma = \left(\frac{2e^2}{m_0 v^2}\right)^2 \frac{4 - 3 \operatorname{sen}^2 \theta}{\operatorname{sen}^4 \theta}\, do. \tag{137,8}$$

Il caso limite opposto, $e^2 \gg v\hbar$, corrisponde al passaggio alla meccanica classica (vedi fine del § 127). Nella formula (137,7) questo passaggio avviene in modo del tutto particolare. Per $e^2 \gg v\hbar$, il coseno nel terzo termine fra parentesi quadre è una funzione rapidamente oscillante. Per ogni θ dato la formula (137,7) dà per la sezione di diffusione un valore che, in generale, si distingue notevolmente da quello di Rutherford. Ma già mediando rispetto ai valori di θ su di un piccolo intervallo di valori di θ il termine oscillante nella (137,7) si annulla, e ritroviamo la formula classica.

Tutte le formule scritte si riferiscono ad un sistema di coordinate in cui il centro di inerzia è in quiete. Il passaggio a un sistema in cui una delle particelle prima dell'urto è in quiete viene realizzato, secondo la (123,2), con una semplice sostituzione di θ con 2ϑ. Cosí, dalla (137,7) per l'urto degli elettroni si ottiene

$$d\sigma = \left(\frac{2e^2}{m_0 v^2}\right)^2 \left[\frac{1}{\operatorname{sen}^4\vartheta} + \frac{1}{\cos^4\vartheta} - \frac{1}{\operatorname{sen}^2\vartheta\cos^2\vartheta}\cos\left(\frac{e^2}{\hbar v}\ln \operatorname{tg}^2\vartheta\right)\right]\cos\vartheta\, do, \tag{137,9}$$

dove do è l'elemento di angolo solido nel nuovo sistema di coordinate (sostituendo θ con 2ϑ, occorre sostituire l'elemento di angolo solido do con $4\cos\vartheta\, do$, poiché $\operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\varphi = 4\cos\vartheta \operatorname{sen}\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$).

PROBLEMA

Determinare la sezione di diffusione di due particelle identiche con spin 1/2 con valori medi $\bar{\mathbf{s}}_1$ e $\bar{\mathbf{s}}_2$.

Soluzione. La dipendenza della sezione dalle polarizzazioni delle particelle deve essere data da un termine proporzionale allo scalare $\bar{\mathbf{s}}_1\bar{\mathbf{s}}_2$. Cerchiamo $d\sigma$ nella forma $a + b\bar{\mathbf{s}}_1\bar{\mathbf{s}}_2$. Per particelle non polarizzate ($\bar{\mathbf{s}}_1 = \bar{\mathbf{s}}_2 = 0$) il secondo termine manca, e si ha quindi, secondo la (137,4), $d\sigma = a = (d\sigma_s + 3d\sigma_a)/4$. Se invece le particelle sono completamente polarizzate in una direzione ($\bar{\mathbf{s}}_1\bar{\mathbf{s}}_2 = 1/4$), il sistema si trova chiaramente in uno stato con $S = 1$; in questo caso si ha quindi $d\sigma = a + b/4 = d\sigma_a$. Determinando a e b dalle due uguaglianze ottenute, troviamo

$$d\sigma = \frac{1}{4}(d\sigma_s + 3d\sigma_a) + (d\sigma_a - d\sigma_s)\bar{\mathbf{s}}_1\bar{\mathbf{s}}_2.$$

§ 138. *Diffusione risonante di particelle cariche*

Nella diffusione di particelle nucleari cariche (per esempio, nella diffusione protone-protone), oltre alle forze nucleari a corto raggio si ha un'interazione coulombiana che è di tipo lentamente decrescente. La teoria della diffusione risonante si elabora in questo caso con lo stesso metodo esposto nel § 133. La differenza consiste soltanto nel fatto che, come funzioni d'onda nella regione esterna al raggio d'azione delle forze nucleari ($r \gg a$), occorre prendere non la soluzione dell'equazione del moto libero (133,2), ma la soluzione

generale esatta dell'equazione di Schrödinger nel campo coulombiano. Si suppone allora, come precedentemente, che la velocità delle particelle sia ancora tanto piccola che $ka \ll 1$; quanto alla relazione fra $1/k$ e l'unità coulombiana di lunghezza $a_c = \hbar^2/mZ_1Z_2e^2$ (m è la massa ridotta delle particelle collidenti), essa può essere arbitraria[1]).

Per il moto con $l = 0$, in un campo coulombiano repulsivo l'equazione di Schrödinger per la funzione radiale $\chi = rR_0$ è

$$\chi'' + \left(k^2 - \frac{2}{r}\right)\chi = 0 \tag{138,1}$$

(usiamo qui unità coulombiane). Nel § 36 è stata trovata la soluzione di questa equazione che soddisfa la condizione di limitatezza di χ/r per $r = 0$. Questa soluzione, che indichiamo qui con F_0, ha la forma (vedi le (36,27), (36,28))

$$F_0 = Ae^{ikr}krF\left(\frac{i}{k}+1,\ 2,\ -2ikr\right),$$

$$A^2 = \frac{2\pi/k}{e^{2\pi/k}-1}. \tag{138,2}$$

L'espressione asintotica di questa funzione a grandi distanze è

$$F_0 \approx \operatorname{sen}\left(kr - \frac{1}{k}\ln 2\,kr + \delta_0^{\text{coulomb}}\right),$$

$$\delta_0^{\text{coulomb}} = \arg\Gamma\left(1+\frac{i}{k}\right), \tag{138,3}$$

e i primi termini dello sviluppo per r piccoli ($kr \ll 1$, $r \ll 1$) sono

$$F_0 = Akr\,(1 + r + \ldots). \tag{138,4}$$

Ma ora, essendo cambiata la condizione al contorno, il comportamento della funzione nell'origine perde d'importanza, e ci serve la soluzione generale dell'equazione (138,1) che è una combinazione lineare di due integrali particolari indipendenti.

I parametri della funzione ipergeometrica confluente nella (138,2) sono tali (il valore intero del parametro è $\gamma = 2$) che abbiamo precisamente a che fare con il caso riportato alla fine del § *d* dell'Appendice matematica. In accordo con le indicazioni che vi sono date, otteniamo il secondo integrale dell'equazione (138,1) sostituendo la funzione F nella (138,2) con una qualunque altra combinazione lineare di due termini la cui somma dà, secondo la (*d*, 14), la funzione ipergeometrica confluente. Prendendo per tale combinazione la differenza di questi termini, otteniamo una seconda soluzione indi-

---

[1]) La teoria che esponiamo qui è stata sviluppata da *L. D. Landau* e *J. A. Smorodinskij* (1944).

pendente dell'equazione (138,1) (che indichiamo con G_0) nella forma[1])

$$G_0 = 2\,\mathrm{Im}\,\frac{Ae^{-ikr}kr}{\Gamma\left(1+\frac{i}{k}\right)}(-2ikr)^{-1+\frac{i}{k}}\,G\left(1-\frac{i}{k},\,-\frac{i}{k},\,-2ikr\right) \tag{138,5}$$

(la funzione F_0 è la parte reale della stessa espressione). La sua forma asintotica a grandi distanze è

$$G_0 \approx \cos\left(kr - \frac{1}{k}\ln 2kr + \delta_0^{\text{coulomb}}\right), \tag{138,6}$$

e i primi termini dello sviluppo per r piccoli sono

$$G_0 = \frac{1}{A}\{1 + 2r\,[\ln 2r + 2C - 1 + h\,(k)] + \ldots\}, \tag{138,7}$$

dove $C = 0{,}577\ldots$ è la costante di Eulero, e $h\,(k)$ la funzione

$$h(k) = \mathrm{Re}\,\psi\left(-\frac{i}{k}\right) + \ln k \tag{138,8}$$

($\psi\,(z) = \Gamma'\,(z)/\Gamma\,(z)$ è la derivata logaritmica della funzione Γ)[2]).

Scriviamo l'integrale generale dell'equazione (138,1) sotto forma della somma

$$\chi = \text{costante}\cdot(F_0\,\mathrm{ctg}\,\delta_0 + G_0), \tag{138,9}$$

dove ctg δ_0 è una costante. Questa costante è indicata in modo tale che la forma asintotica di questa soluzione sia

$$\chi \backsim \mathrm{sen}\left(kr - \frac{1}{k}\ln 2kr + \delta_0^{\text{coulomb}} + \delta_0\right). \tag{138,10}$$

Cosí, δ_0 è lo sfasamento addizionale della funzione d'onda dovuto alle forze a corto raggio. Dobbiamo collegarlo con la costante che figura nella condizione al contorno $(\chi'/\chi)_{r\to 0}$ = costante esaminando la funzione d'onda nella regione d'azione delle forze nucleari. A causa, però, della divergenza (come $\ln r$) della derivata logaritmica χ'/χ per $r \to 0$, questa condizione deve essere riferita ora non a zero, ma ad un valore arbitrariamente piccolo ma finito $r = \rho$. Calcolando la derivata $\chi'\,(\rho)/\chi\,(\rho)$ (mediante le formule

---

[1]) Le funzioni F_0 e G_0 (cosí come le funzioni F_l e G_l definite analogamente per $l \neq 0$) si chiamano, rispettivamente, funzione coulombiana regolare e funzione coulombiana irregolare.

[2]) Lo sviluppo (138,7) si deduce dalla (138,5) mediante lo sviluppo (d,17). Abbiamo usato la nota relazione

$$\psi\,(1 + z) = \psi\,(z) + \frac{1}{z}$$

(che si deduce facilmente da $\Gamma\,(z + 1) = z\Gamma(z)$) e i valori $\psi\,(1) = -C$, $\psi\,(2) = -C + 1$.

(138,4) e (138,7)) e uguagliandola a una costante, otteniamo la condizione al contorno nella forma

$$kA^2 \operatorname{ctg} \delta_0 + 2\,[\ln 2\rho + 2C + h(k)] = \text{costante}.$$

L'espressione nel primo membro dell'uguaglianza contiene le costanti $2\ln 2\rho + 4C$ non dipendenti da k; incorporiamole nella costante che indichiamo con $-\varkappa$. Come risultato, otteniamo l'espressione definitiva di $\operatorname{ctg} \delta_0$ che scriviamo qui nelle unità ordinarie:

$$\operatorname{ctg} \delta_0 = -\frac{1}{\pi}\left(e^{2\pi/ka_c} - 1\right) \times \times \left[h(ka_c) + \frac{\varkappa a_c}{2}\right] \quad (138,11)$$

(nel limite $1/a_c \to 0$, cioè passando a particelle non cariche, la formula (138,11) si trasforma in $\operatorname{ctg} \delta_0 = -\varkappa/k$, che coincide con la (133,6)).

La fig. 49 rappresenta il grafico della funzione $h(x)$[1]).

In tal modo, in presenza di interazione coulombiana, la grandezza

$$\frac{2\pi \operatorname{ctg} \delta_0}{a_c\left(e^{2\pi/ka_c} - 1\right)} + \frac{2}{a_c} h(ka_c) = -\varkappa \quad (138,12)$$

risulta « costante ». Abbiamo posto la parola « costante » fra virgolette, perché $\varkappa$ rappresenta in realtà il primo termine dello sviluppo in potenze del piccolo parametro ka di una certa funzione dipendente dalle proprietà delle forze a corto raggio. Come è stato detto nel § 133,

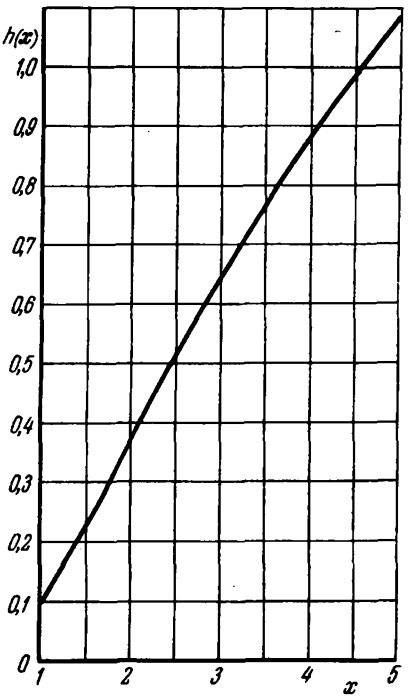


Fig. 49

[1]) Per calcolare la funzione $h(k)$ si può usare la formula

$$h(k) = k^{-2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n(n^2 + k^{-2})} - C + \ln k,$$

che si ottiene facilmente con l'aiuto della formula

$$\psi(z) = -C - \frac{1}{z} + z \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n(n+z)}$$

a una risonanza a piccole energie corrisponde il caso della costante $\varkappa$ anomalmente piccola. Ne segue che, per aumentare la precisione, occorre tener conto anche del termine successivo ($\sim k^2$) dello sviluppo, contenente un coefficiente dell'ordine di grandezza « normale », cioè occorre sostituire nella (138,12) $-\varkappa$ con[1])

$$-\varkappa_0 + \frac{1}{2} r_0 k^2.$$

La presenza di una risonanza può essere dovuta, come è stato rilevato nel § 133, all'esistenza sia di uno stato discreto reale legato sia di uno stato discreto virtuale del sistema. Si può mostrare[2]) che il criterio di realtà o di virtualità del livello è, come prima, il segno della costante $\varkappa$.

Gli sfasamenti totali delle funzioni d'onda, conformemente alla (138,10), sono uguali alle somme $\delta_l^{\text{coulomb}} + \delta_l$. Quindi la sezione di diffusione è

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left[\exp\left(2i\delta_l^{\text{coulomb}} + 2i\delta_l\right) - 1\right] P_l(\cos\theta). \quad (138,13)$$

Scriviamo la differenza fra parentesi quadre nella forma

$$\exp\left(2i\delta_l^{\text{coulomb}} + 2i\delta_l\right) - 1 = \left[\exp\left(2i\delta_l^{\text{coulomb}}\right) - 1\right] + \\ + \left[\exp\left(2i\delta_l^{\text{coulomb}}\right)\left(e^{2i\delta_l} - 1\right)\right]. \quad (138,14)$$

Le fasi coulombiane $\delta_l^{\text{coulomb}}$ danno un contributo dello stesso ordine di grandezza all'ampiezza di diffusione per tutti gli l. Le fasi δ_l, legate alle forze a corto raggio, sono piccole per $l \neq 0$ (a piccole energie.). Quindi, conserviamo nella prima somma della (138,13) tutti i termini; tale somma dà l'ampiezza di diffusione coulom-

---

(vedi Whittaker and Watson, *Course of Modern Analysis*, Cambridge 1944, § 12.16). Le espressioni limite della funzione $h(k)$ sono:

$$h(k) \approx \frac{k^2}{12} \text{ per } k \ll 1,$$

$$h(k) = -C + \ln k + \frac{1,2}{k^2} \text{ per } k \gg 1$$

(l'ultima formula dà valori esatti di $h(k)$, a meno di $< 4\%$ già per $k > 2,5$).

[1]) Diamo i valori delle costanti $\alpha = 1/\varkappa_0$ ed r_0 per la diffusione protone-protone: $\alpha = -7,8 \cdot 10^{-13}$, $r_0 = 2,8 \cdot 10^{-13}$ *cm* (l'unità coulombiana di lunghezza è $2\hbar^2/m_p e^2 = 57,6 \cdot 10^{-13}$ *cm*). Questi valori si riferiscono ad una coppia di protoni con spin antiparalleli (se gli spin sono paralleli, un sistema di due protoni, in forza del principio di Pauli, non può trovarsi nello stato s).

[2]) Vedi *L. D. Landau, J. A. Smorodinskij*, JETF **14**, 269 (1944).

biana (135,9)

$$f_{\text{coulomb}}(\theta) = -\frac{1}{2a_c k^2 \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2}} \exp\left(-\frac{2i}{ka_c} \ln \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} + 2i\delta_0^{\text{coulomb}}\right). \tag{138,15}$$

Quanto alla seconda somma nella (138,14), la conserviamo soltanto nel termine con $l = 0$. Cosí, l'ampiezza di diffusione totale ha la forma

$$f(\theta) = f_{\text{coulomb}}(\theta) + \frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_0} - 1) \exp(2i\delta_0^{\text{coulomb}}). \tag{138,16}$$

Il secondo termine di questa espressione può essere chiamato ampiezza di diffusione nucleare. È da sottolineare, però, che tale suddivisione è convenzionale: data la definizione di δ_0, secondo la (138,11), la presenza dell'interazione coulombiana incide sensibilmente anche sul secondo termine, che è totalmente differente da quello che si sarebbe presentato per le stesse forze a corto raggio nel caso di particelle non cariche. In particolare, per $ka_c \to 0$, la fase δ_0, e con essa tutto il secondo termine nella (138,16) tendono esponenzialmente (come $\exp(-2\pi/ka_c)$) a zero, cioè la diffusione nucleare è completamente nascosta dalla repulsione coulombiana.

Nella sezione di diffusione le due parti dell'ampiezza interferiscono fra di loro:

$$\frac{d\sigma}{do} = |f(\theta)|^2 = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2mv^2}\right)^2 \times$$
$$\times \left[\frac{1}{\operatorname{sen}^4 \frac{\theta}{2}} - \frac{4ka_c}{\operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2}} \operatorname{sen} \delta_0 \cos\left(\frac{2}{ka_c} \ln \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} + \delta_0\right) + 4(ka_c)^2 \operatorname{sen}^2 \delta_0\right]. \tag{138,17}$$

Si suppone qui che le particelle collidenti sono differenti; se le particelle sono identiche l'ampiezza di diffusione deve essere simmetrizzata prima di farne il quadrato (cfr. § 137).

§ 139. *Urti elastici di elettroni veloci con atomi*

Gli urti elastici di elettroni veloci con atomi possono essere studiati con l'aiuto dell'approssimazione di Born se la velocità dell'elettrone incidente è grande rispetto alle velocità degli elettroni atomici.

Data la grande differenza fra le masse dell'elettrone e dell'atomo, quest'ultimo può essere considerato come immobile nell'urto, e il sistema di coordinate in cui il centro di inerzia è fisso, coincide con il sistema in cui è fisso l'atomo. Allora **p** e **p**′ nella formula (126,7) sono

le quantità di moto dell'elettrone prima e dopo l'urto, m è la massa dell'elettrone, e l'angolo θ coincide con l'angolo ϑ di deflessione dell'elettrone. Per l'energia potenziale $U(r)$ nella formula (125,7) si richiede invece una definizione appropriata.

Abbiamo calcolato nel § 126 l'elemento di matrice $U_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}$ dell'energia di interazione rispetto alle funzioni d'onda di una particella libera prima e dopo l'urto. Nell'urto con un atomo, occorre prendere in considerazione anche le funzioni d'onda descriventi lo stato interno dell'atomo. In una diffusione elastica lo stato dell'atomo non cambia. Quindi $U_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}$ deve essere determinato come l'elemento di matrice rispetto alle funzioni d'onda $\psi_{\mathbf{p}}$ e $\psi_{\mathbf{p}'}$ dell'elettrone, diagonale rispetto alla funzione d'onda dell'atomo. In altre parole, U nella formula (126,7) va intesa come l'energia potenziale di interazione dell'elettrone con l'atomo, mediata rispetto alla funzione d'onda di quest'ultimo. Essa è uguale a $e\varphi(r)$, dove $\varphi(r)$ è il potenziale del campo creato nel punto r dalla distribuzione media delle cariche nell'atomo.

Indicando con $\rho(r)$ la densità della distribuzione media delle cariche nell'atomo, abbiamo per il potenziale φ l'equazione di Poisson

$$\Delta\varphi = -4\pi\rho(r).$$

L'elemento di matrice cercato $U_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}$ e, in sostanza, la componente di Fourier di U (cioè di φ) corrispondente al vettore d'onda $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$. Applicando l'equazione di Poisson a ciascuna delle componenti di Fourier separatamente, abbiamo

$$\Delta(\varphi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qr}}) = -q^2\varphi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qr}} = -4\pi\rho_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qr}},$$

da cui $\varphi_{\mathbf{q}} = 4\pi\rho_{\mathbf{q}}/q^2$, cioè

$$\int \varphi e^{-i\mathbf{qr}}\, dV = \frac{4\pi}{q^2}\int \rho e^{-i\mathbf{qr}}\, dV. \qquad (139,1)$$

La densità di carica $\rho(\mathbf{r})$ è costituita dalle cariche elettroniche e dalla carica del nucleo:

$$\rho = -en(r) + Ze\delta(r),$$

dove $en(r)$ è la densità della carica elettronica nell'atomo. Moltiplicando per $e^{-i\mathbf{qr}}$ e integrando, abbiamo

$$\int \rho e^{-i\mathbf{qr}}\, dV = -e\int n e^{-i\mathbf{qr}}\, dV + Ze.$$

Otteniamo cosí per l'integrale che ci interessa l'espressione

$$\int U e^{-i\mathbf{qr}}\, dV = \frac{4\pi e^2}{q^2}[Z - F(q)], \qquad (139,2)$$

dove la grandezza $F(q)$, data dalla formula

$$F(q) = \int ne^{-i\mathbf{qr}}\, dV \tag{139,3}$$

è detta *fattore di forma atomico*. Esso è una funzione dell'angolo di diffusione, nonché della velocità dell'elettrone incidente.

Infine, sostituendo la (139,2) nella (126,7), otteniamo l'espressione definitiva seguente per la sezione di diffusione elastica di elettroni veloci da parte di un atomo[1]:

$$d\sigma = \frac{4m^2e^4}{\hbar^4 q^4}\,[Z - F(q)]^2\, do, \quad q = \frac{2mv}{\hbar}\,\mathrm{sen}\,\frac{\vartheta}{2}. \tag{139,4}$$

Consideriamo il caso limite di q piccoli, tali che $qa_0 \ll 1$, dove a_0 è l'ordine di grandezza delle dimensioni dell'atomo. A q piccoli corrispondono angoli di diffusione piccoli: $\vartheta \ll v_0/v$, dove $v_0 \sim \hbar/ma_0$ è l'ordine di grandezza delle velocità degli elettroni atomici.

Sviluppiamo $F(q)$ in serie di potenze di q. Il termine d'ordine zero è uguale a $\int n\, dV$, cioè al numero totale Z di elettroni nell'atomo. Il termine del primo ordine è proporzionale a $\int \mathbf{r}n(r)\, dV$, cioè al valore medio del momento di dipolo dell'atomo; questo valore si annulla identicamente (§ 75). Bisogna quindi proseguire lo sviluppo fino al termine del secondo ordine

$$Z - F(q) = \frac{q^2}{6}\int nr^2\, dV;$$

sostituendo nella (139,4), otteniamo

$$d\sigma = \left|\frac{me^2}{3\hbar^2}\int nr^2\, dV\right|^2 do. \tag{139,5}$$

In tal modo, ad angoli piccoli la sezione risulta indipendente dall'angolo di diffusione ed è determinata dal valore quadratico medio della distanza degli elettroni atomici dal nucleo.

Nel caso limite opposto di q grandi ($qa_0 \gg 1$, $\vartheta \gg v_0/v$), il fattore $e^{-i\mathbf{qr}}$ nell'espressione integranda della (139,3) è una funzione rapidamente oscillante, e, di conseguenza, tutto l'integrale tende a zero. Si può quindi trascurare $F(q)$ rispetto a Z; cosicché resta

$$d\sigma = \left(\frac{Ze^2}{2mv^2}\right)^2 \frac{do}{\mathrm{sen}^4\,\frac{\vartheta}{2}}, \tag{139,6}$$

cioè la sezione di Rutherford della diffusione da parte del nucleo dell'atomo.

---

[1]) Trascuriamo gli effetti di scambio fra l'elettrone veloce diffuso e gli elettroni atomici, cioè non simmetrizziamo la funzione d'onda del sistema. È evidente che ciò è legittimo: l'interferenza fra la funzione d'onda rapidamente oscillante della particella libera e la funzione d'onda degli elettroni atomici nell'« integrale di scambio » fa sí che il contributo all'ampiezza di diffusione, legato a questo integrale, risulta piccolo.

Calcoliamo anche la sezione d'urto di trasporto

$$\sigma_{tr} = \int (1 - \cos\vartheta)\, d\sigma. \tag{139,7}$$

Nella regione degli angoli $\vartheta \ll v_0/v$, abbiamo, secondo la (139,5),

$$d\sigma = \text{costante} \cdot \operatorname{sen}\vartheta\, d\vartheta = \text{costante}\, \vartheta\, d\vartheta,$$

dove la costante non dipende da ϑ. In questa regione l'espressione integranda nell'integrale considerato è quindi proporzionale a $\vartheta^3\, d\vartheta$, cosicché l'integrale converge rapidamente nel limite inferiore d'integrazione. Nella regione $1 \gg \vartheta \gg v_0/v$, abbiamo, però,

$$d\sigma \approx \text{costante}\,(d\vartheta/\vartheta^3),$$

l'espressione integranda è proporzionale a $d\vartheta/\vartheta$, cioè l'integrale (139,7) diverge logaritmicamente.

Da qui si vede che è proprio questa regione degli angoli a dare il contributo principale all'integrale, e quindi si può limitare l'integrazione a questa regione. Il limite inferiore di integrazione va preso dell'ordine di v_0/v; scriviamolo nella forma $e^2/\gamma\hbar v$, dove è una costante adimensionale. Otteniamo finalmente la formula seguente:

$$\sigma_{tr} = 4\pi \left(\frac{Ze^2}{mv^2}\right)^2 \ln\frac{\gamma\hbar v}{e^2}. \tag{139,8}$$

Il calcolo esatto della costante γ richiede che sia esaminata la diffusione ad angoli $\vartheta > v_0/v$ e non può essere eseguito in forma generale; σ_{tr} dipende poco dal valore di questa costante, poiché essa è moltiplicata sotto il segno di logaritmo per la quantità grande $\hbar v/e^2$.

Per il calcolo numerico del fattore di forma di atomi pesanti, si può usare la distribuzione di Thomas-Fermi della densità $n(r)$. Abbiamo visto che nel modello di Thomas-Fermi $n(r)$ ha la forma

$$n(r) = Z^2 f\left(\frac{rZ^{1/3}}{b}\right)$$

(in questa formula e nelle formule seguenti tutte le grandezze sono misurate in unità atomiche). È facile vedere che l'integrale (139,3), calcolato con questa funzione $n(r)$, contiene q solo in una combinazione determinata con Z:

$$F(q) = Z\varphi(bqZ^{-1/3}). \tag{139,9}$$

Nella tabella 11 sono dati i valori della funzione $\varphi(x)$ universali per tutti gli atomi[1]).

[1]) È da tener presente che per q piccoli questa formula è inapplicabile, in quanto l'integrale di nr^2 non può essere calcolato con il metodo di Thomas-Fermi (vedi nota alla pag. 545). Occorre anche ricordare che il modello di Thomas-Fermi non riflette le proprietà individuali degli atomi che violano la variazione sistematica delle stesse con il numero atomico.

Tabella 11

Fattore di forma atomico secondo *Thomas-Fermi*

x	$\varphi(x)$	x	$\varphi(x)$	x	$\varphi(x)$
0	1,000	1,08	0,422	2,17	0,224
0,15	0,922	1,24	0,378	2,32	0,205
0,31	0,796	1,39	0,342	2,48	0,189
0,46	0,684	1,55	0,309	2,64	0,175
0,62	0,589	1,70	0,284	2,79	0,167
0,77	0,522	1,86	0,264	2,94	0,156
0,93	0,469	2,02	0,240		

Con il fattore di forma atomico (139,9) la sezione (139,4) avrà la forma

$$d\sigma = \frac{4Z^2}{q^4}\,[1-\varphi(bqZ^{-1/3})]^2\,do = Z^{2/3}\Phi\left(Z^{-1/3}v\,\mathrm{sen}\,\frac{\vartheta}{2}\right)do, \qquad (139,10)$$

dove $\Phi(x)$ è una nuova funzione universale. Integrando si può ottenere la sezione totale. Il contributo principale all'integrale è dato dalla regione dei piccoli ϑ. Si può quindi scrivere

$$d\sigma \approx Z^{2/3}\Phi\,(Z^{-1/3}v\vartheta/2)\,2\pi\vartheta\,d\vartheta,$$

ed estendere l'integrazione in $d\vartheta$ fino all'infinito:

$$\sigma = 2\pi Z^{2/3}\int_0^\infty \Phi\left(Z^{-1/3}\,\frac{v\vartheta}{2}\right)\vartheta\,d\vartheta = \frac{8\pi}{v^2}\,Z^{4/3}\int_0^\infty \chi\Phi\,(x)\,dx.$$

Cosí, σ ha la forma

$$\sigma = \text{costante}\cdot\frac{Z^{4/3}}{v^2}. \qquad (139,11)$$

In modo analogo, si può facilmente vedere che la costante γ nella formula (139,8) è proporzionale a $Z^{-1/3}$.

PROBLEMA

Calcolare la sezione di diffusione elastica di elettroni veloci da parte dell'atomo d'idrogeno nello stato fondamentale.

Soluzione. La funzione d'onda dello stato fondamentale dell'atomo d'idrogeno è $\psi = e^{-r}/\sqrt{\pi}$ (in unità atomiche), cosicché $n = e^{-2r}/\pi$. L'integrazione sugli angoli nella (139,3) va eseguita come nella deduzione della formula (126,12) e dà

$$F = \frac{4\pi}{q}\int_0^\infty n\,(r)\,\mathrm{sen}\,qr\cdot dr = \left(1+\frac{q^2}{4}\right)^{-2}.$$

Sostituendo nella (139,4), otteniamo

$$d\sigma = \frac{4\,(8+q^2)^2}{(4+q^2)^4}\,do,$$

dove $q = 2v \operatorname{sen}(v/2)$. Per calcolare la sezione totale, scriviamo

$$d\sigma = 2\pi \operatorname{sen}\vartheta\, d\vartheta = \frac{2\pi}{v^2}\, q\, dq$$

e integriamo in dq da 0 a $2v$; ma poiché v è supposta grande e l'integrale converge, si può sostituire il limite superiore con l'infinito. Si ottiene

$$\sigma = \frac{7\pi}{3v^2}.$$

La sezione di trasporto va calcolata come l'integrale

$$\sigma_{tr} = \frac{1}{2v^2} \int q^2\, d\sigma.$$

Sostituendo la variabile d'integrazione, secondo $4 + q^2 = u$, e sostituendo dappertutto, tranne nel termine con integrando du/u, il limite superiore con l'infinito, otteniamo

$$\sigma_{tr} = \frac{4\pi}{v^4}\left(\ln v + \frac{1}{12}\right)$$

in accordo con la (139,8).

§ 140. *Diffusione con interazione spin-orbita*

Abbiamo considerato finora solo gli urti di particelle la cui interazione non dipende dai loro spin. In queste condizioni, o gli spin non influiscono per niente sul processo di diffusione, o esercitano un'influenza indiretta legata agli effetti di scambio (§ 137).

Generalizziamo ora la teoria della diffusione sviluppata nel § 123 al caso in cui l'interazione delle particelle dipende essenzialmente dai loro spin, come avviene negli urti di particelle nucleari.

Esaminiamo in dettaglio il caso piú semplice in cui una delle particelle collidenti (per fissare le idee, supporremo che si tratti di una particella del fascio incidente) ha spin 1/2, e l'altra (particella bersaglio) spin 0.

Per un dato momento totale (semintero) del sistema j, il momento orbitale può avere solo i due valori: $l = j \pm 1/2$, ai quali corrispondono stati di parità diversa. Quindi, la conservazione di $\mathbf{j}$ e della parità comporta in questo caso anche la conservazione del valore assoluto del momento angolare orbitale.

L'operatore $\hat{f}$ (§ 125) agisce ora non soltanto sulle variabili orbitali, ma anche sulle variabili di spin della funzione d'onda del sistema. Esso deve commutare con l'operatore della grandezza conservativa $\mathbf{l}^2$. La forma piú generale di un tale operatore è

$$\hat{f} = \hat{a} + \hat{b}\,\hat{\mathbf{l}}\,\hat{\mathbf{s}}, \tag{140,1}$$

dove $\hat{a}$, $\hat{b}$ sono operatori orbitali dipendenti solo da $\mathbf{l}^2$.

La matrice S e la matrice dell'operatore $\hat{f}$ sono diagonali rispetto alle funzioni d'onda di stati con valori determinati delle grandezze conservative l e j (e della proiezione m del momento totale), e gli elementi diagonali sono espressi mediante le fasi δ delle funzioni d'onda dalla formula (123,15). Per l e il momento totale $j = l + 1/2$

e $j = l - 1/2$ dati, gli autovalori di $\hat{\mathbf{s}}$ sono uguali, rispettivamente, a $l/2$ e a $-(l+1)/2$ (vedi la (118,5)). Quindi, per la determinazione degli elementi di matrice diagonali degli operatori $\hat{a}$ e $\hat{b}$ (indichiamoli con a_l e b_l), abbiamo le relazioni

$$a_l + \frac{l}{2} b_l = \frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_l^+} - 1), \quad a_l - \frac{l+1}{2} b_l = \frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_l^-} - 1), \tag{140,2}$$

dove le fasi δ_l^+ e δ_l^- corrispondono agli stati con $j = l + 1/2$ e $j = l - 1/2$.

Tuttavia, non sono tanto gli elementi diagonali dell'operatore $\hat{f}$ rispetto agli stati con l e j dati che ci interessano, bensí l'ampiezza di diffusione come funzione delle direzioni dell'onda incidente e dell'onda diffusa. Questa ampiezza è ancora un operatore, ma ora solo rispetto alle variabili di spin, un operatore non diagonale nella proiezione dello spin σ. Nel seguito di questo paragrafo con $\hat{f}$ indicheremo appunto tale operatore.

Per trovarlo, bisogna applicare l'operatore (140,1) alla funzione (125,17) corrispondente a un'onda piana incidente (lungo l'asse z). In tal modo,

$$\hat{f} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(a_l + b_l \hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{s}}) P_l(\cos\theta). \tag{140,3}$$

Occorre ancora calcolare qui il risultato dell'azione dell'operatore $\hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{s}}$ sulla funzione $P_l(\cos\theta)$. Scriviamo a tale scopo

$$\hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2}(\hat{l}_+\hat{s}_- + \hat{l}_-\hat{s}_+) + \hat{l}_z\hat{s}_z$$

(vedi (29,11)) e usiamo le formule (27,12) per gli elementi di matrice degli operatori $\hat{l}_\pm$; piú semplice ancora è ricorrere direttamente alle espressioni operatoriali (26,14), (26,15). Un semplice calcolo dà

$$\hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{s}} P_l(\cos\theta) = i\boldsymbol{\nu}\hat{\mathbf{s}} P_l^1(\cos\theta),$$

dove P_l^1 è un polinomio associato di Legendre e $\boldsymbol{\nu}$ il vettore unità nella direzione $[\mathbf{nn}']$ perpendicolare al piano di diffusione ($\mathbf{n}$ è la direzione di incidenza lungo l'asse z; $\mathbf{n}'$ la direzione di diffusione determinata dagli angoli sferici θ, φ).

Ricavando a_l, b_l dalla (140,2) e sostituendo nella (140,3), otteniamo finalmente

$$\hat{f} = A + 2B\boldsymbol{\nu}\hat{\mathbf{s}}, \tag{140,4}$$

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty} [(l+1)(e^{2i\delta_l^+} - 1) + l(e^{2i\delta_l^-} - 1)] P_l(\cos\theta), \\ B &= \frac{1}{2k}\sum_{l=1}^{\infty} (e^{2i\delta_l^+} - e^{i\delta_l^-}) P_l^1(\cos\theta). \end{aligned} \tag{140,5}$$

Gli elementi di matrice di questo operatore danno l'ampiezza di diffusione con valori determinati della proiezione dello spin nello stato iniziale (σ) e nello stato finale (σ'). Consideriamo la sezione d'urto sommata su tutti i valori possibili di σ' e mediata rispetto alle probabilità dei diversi valori di σ nello stato iniziale (nel fascio di particelle incidente). Tale sezione è data dalla formula

$$d\sigma = \overline{(f^+f)_{\sigma\sigma}}\, do; \tag{140,6}$$

si sarà fatta la somma sugli stati finali prendendo gli elementi di matrice diagonali del prodotto $\hat{f}^+\hat{f}$ e la soprallineatura indica la media rispetto allo stato iniziale[1]).

Se nello stato iniziale tutte le direzioni dello spin sono equiprobabili, allora, invece di questa media, si prende la traccia della matrice (divisa per il numero dei possibili valori della proiezione dello spin σ)

$$d\sigma = \frac{1}{2}\,\mathrm{Sp}\,(f^+f)\, do. \tag{140,7}$$

Sostituendo la (140,4) nella (140,6), il valore medio del quadrato $(\mathbf{v}\mathbf{s})^2$ è dato da $\mathbf{v}^2\mathbf{s}^2/3 = s\,(s+1)/3 = 1/4$. Si ottiene finalmente

$$\frac{d\sigma}{do} = |A|^2 + |B|^2 + 2\,\mathrm{Re}\,(AB^*)\,\mathbf{v}\mathbf{P}, \tag{140,8}$$

dove $\mathbf{P} = 2\mathbf{s}$ è la polarizzazione iniziale del fascio, definita come il rapporto fra il valore medio dello spin nello stato iniziale e il suo valore massimo possibile (1/2). Ricordiamo che nel caso dello spin 1/2 il vettore $\mathbf{s}$ caratterizza completamente lo stato di spin (§ 59).

Richiamiamo l'attenzione sul fatto che la polarizzazione del fascio incidente ha come conseguenza un'asimmetria azimutale della diffusione: grazie al fattore $\mathbf{v}\mathbf{P}$ nell'ultimo termine, la sezione (140,8) dipende non solo dall'angolo polare θ, ma anche dall'azimut φ del vettore $\mathbf{n}'$ rispetto a $\mathbf{n}$ (purché, la polarizzazione non è perpendicolare a $\mathbf{v}$, cosicché $\mathbf{v}\mathbf{P} \neq 0$).

La polarizzazione delle particelle diffuse può essere calcolata dalla formula

$$\mathbf{P}' = \frac{\overline{2\,(f^+\mathbf{s}f)_{\sigma\sigma}}}{\overline{(f^+f)_{\sigma\sigma}}}. \tag{140,9}$$

---

[1]) Se il quadrato del modulo $|f_{0n}|^2$ dell'elemento di matrice di un operatore qualunque per la transizione $0 \longrightarrow n$ viene sommato sugli stati finali n, si ottiene

$$\sum_n |f_{0n}|^2 = \sum_n f_{0n}\,(f_{0n})^* = \sum_n f_{0n}\,(f^+)_{n0} = (ff^+)_{00}.$$

A scanso di malintesi, sottolineiamo che il segno di coniugazione $^+$ nella (140,6) e in tutto il seguito si riferisce a $\hat{f}$ come operatore di spin e, in particolare, non implica la trasposizione di $\mathbf{n}$ ed $\mathbf{n}'$.

Cosí, se lo stato iniziale non è polarizzato ($\mathbf{P} = 0$), un calcolo molto semplice dà

$$\mathbf{P}' = \frac{2\,\mathrm{Re}\,(AB^*)}{|A|^2+|B|^2}\,\mathbf{v}. \tag{140,10}$$

In tal modo, la diffusione porta, in generale, ad una polarizzazione perpendicolare al piano di diffusione. Notiamo, però, che questo effetto manca nell'approssimazione di Born: se tutte le fasi δ sono piccole, nell'approssimazione del primo ordine rispetto a queste fasi il coefficiente A è reale e B immaginario puro, cosicché $\mathrm{Re}\,(AB^*) = 0$.

Il fatto che la polarizzazione $\mathbf{P}'$ (140,10) sia diretta lungo $\mathbf{v}$ è evidente a priori: $\mathbf{P}'$ è un vettore assiale, e $\mathbf{v}$ l'unico vettore assiale che possa essere composto con i vettori polari $\mathbf{n}$ e $\mathbf{n}'$ a nostra disposizione. È evidente quindi che questa proprietà caratterizzerà ugualmente la polarizzazione generata nella diffusione di un fascio non polarizzato di particelle con spin 1/2 da parte di un bersaglio non polarizzato di nuclei con spin qualsiasi (e non necessariamente zero)[1]).

Formulando il teorema di reciprocità della diffusione in presenza di spin, occorre tener presente che l'inversione del tempo cambia il segno non solo delle quantità di moto, ma anche dei momenti angolari. Quindi la simmetria della diffusione rispetto all'inversione del tempo deve essere espressa in questo caso dall'uguaglianza delle ampiezze dei processi che si differenziano l'uno dall'altro non soltanto per lo scambio dello stato iniziale con quello finale e per l'inversione delle direzioni del moto, ma anche per il cambiamento del segno delle proiezioni degli spin delle particelle nei due stati. Allora, però, i segni di queste ampiezze possono risultare diversi per il fatto che l'inversione del tempo introduce nella funzione d'onda di spin, secondo la (60,3), il fattore $(-1)^{s-\sigma}$. Questa circostanza obbliga a formulare il teorema di reciprocità nel modo seguente[2]):

$$f\,(\sigma_1\sigma_2,\ \mathbf{n};\ \sigma_1',\ \sigma_2',\ \mathbf{n}') =$$
$$= (-1)^{\Sigma(s-\sigma)}\,f\,(-\sigma_1',\ -\sigma_2',\ -\mathbf{n}';\ -\sigma_1,\ -\sigma_2,\ -\mathbf{n}). \tag{140,11}$$

Qui $f\,(\sigma_1,\ \sigma_2,\ \mathbf{n};\ \sigma_1',\ \sigma_2',\ \mathbf{n}')$ è l'ampiezza di diffusione con variazione delle proiezioni degli spin delle particelle collidenti dai valori σ_1, σ_2

---

[1]) Si ha in mente qui un bersaglio costituito da nuclei con direzioni degli spin distribuite in modo completamente casuale. Ricordiamo che per $s > 1/2$ il valore medio del vettore di spin non determina completamente lo stato di spin, e l'essere esso uguale a zero non significa affatto una mancanza totale di ordine nella distribuzione degli spin.

[2]) La deduzione di questa relazione è analoga a quella della formula (125,12). Inoltre, si devono introdurre i fattori di spin nelle ampiezze delle onde convergenti e divergenti nella funzione d'onda, e si ottiene in luogo della (125,10) la condizione $\hat{K}^{-1}\hat{S}\hat{K} = \hat{S}$, dove $\hat{K}$ è l'operatore che non solo realizza l'inversione, ma che trasforma anche lo stato di spin conformemente alla (60,3).

ai valori σ_1', σ_2'; la somma nell'esponente è presa sulle due particelle prima e dopo la diffusione.

Nell'approssimazione di Born, la diffusione gode di una simmetria addizionale: risultano uguali le probabilità dei processi che si differenziano l'uno dall'altro per lo scambio dello stato iniziale con quello finale, senza cambiamento dei segni delle quantità di moto e delle proiezioni degli spin delle particelle, come nell'inversione del tempo (§ 126). Combinando questa proprietà con il teorema di reciprocità, troviamo che la diffusione è simmetrica rispetto al cambiamento dei segni di tutte le quantità di moto e delle proiezioni degli spin senza il loro scambio. Da cui è facile dedurre che nell'approssimazione di Born la polarizzazione nella diffusione di un fascio non polarizzato qualsiasi da parte di un bersaglio non polarizzato è impossibile. Infatti, nella trasformazione indicata, il vettore di polarizzazione **P** cambia il segno, e l'unico vettore [**kk**′] lungo il quale può essere diretto **P** resta invariato. Cosí, la proprietà citata per la diffusione di particelle con spin 1/2 da parte di particelle con spin 0 ha in realtà un carattere generale.

Nel caso di spin arbitrari delle particelle collidenti, le formule generali delle distribuzioni angolari sono assai ingombranti, e non ci fermiamo qui sulla loro deduzione. Limitiamoci al calcolo del numero di parametri necessari per determinare queste distribuzioni.

Il caso considerato sopra delle particelle collidenti con spin 1/2 e 0 è caratteristico, in particolare, per il fatto che a valori dati di j e della parità corrisponde in tutto un solo stato del sistema di due particelle (a prescindere dall'orientazione, inessenziale, del momento totale nello spazio). A ciascuno di questi stati corrisponde nell'ampiezza di diffusione un parametro reale (la fase δ). Nel caso di spin differenti, esistono, in generale, piú stati diversi con lo stesso momento totale J e stessa parità; questi stati si differenziano per i valori dello spin totale S delle particelle e del momento orbitale l del loro moto relativo. Sia n il numero di questi stati. È facile vedere che ogni gruppo di tali stati è rappresentato nell'ampiezza di diffusione da $n(n+1)/2$ parametri reali indipendenti.

Infatti, rispetto a questi stati, la matrice S è una matrice simmetrica unitaria (in virtú del teorema di reciprocità) con $n \cdot n$ elementi complessi. È opportuno calcolare il numero di grandezze indipendenti in questa matrice osservando che, se l'operatore $\hat{S}$ è scritto nella forma $\hat{S} = \exp(i\hat{R})$, la condizione di unitarietà è soddisfatta automaticamente se $\hat{R}$ è un operatore hermitiano arbitrario (vedi (12,13)). Se la matrice $\hat{S}$ è simmetrica, è simmetrica anche la matrice $\hat{R}$ e quindi, essendo hermitiana, è reale. È noto che una matrice simmetrica reale ha $n(n+1)/2$ componenti indipendenti.

Come esempio mostriamo che per due particelle con spin 1/2 si ha $n = 2$. Infatti, per un dato J esistono in tutto quattro stati: due

stati con $l = J$ e con spin totale $S = 0$ o 1, e due stati con $l = J \pm 1$, $S = 1$. È evidente che due di questi stati sono pari (l pari) e due dispari (l dispari).

È facile scrivere la formula generale dell'ampiezza di diffusione delle particelle con spin 1/2, come operatore rispetto alle variabili di spin delle due particelle, partendo dalle necessarie condizioni di invarianza: questo deve essere uno scalare invariante rispetto all'inversione del tempo. Per scrivere questa espressione, abbiamo a nostra disposizione due vettori assiali di spin delle particelle $\mathbf{s}_1$ ed $\mathbf{s}_2$ e due vettori ordinari (polari) $\mathbf{n}$ e $\mathbf{n}'$. Allora ciascuno degli operatori $\hat{\mathbf{s}}_1$ e $\hat{\mathbf{s}}_2$ deve entrare linearmente nell'ampiezza, poiché ogni funzione di un operatore di spin 1/2 si riduce, in generale, a una funzione lineare. La forma piú generale di un operatore che soddisfa tutte queste condizioni può essere scritta come segue

$$\hat{f} = A + B(\hat{\mathbf{s}}_1\boldsymbol{\lambda})(\hat{\mathbf{s}}_2\boldsymbol{\lambda}) + C(\hat{\mathbf{s}}_1\boldsymbol{\mu})(\hat{\mathbf{s}}_2\boldsymbol{\mu}) + \\ + D(\hat{\mathbf{s}}_1\boldsymbol{\nu})(\hat{\mathbf{s}}_2\boldsymbol{\nu}) + E(\hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2, \boldsymbol{\nu}) + F(\hat{\mathbf{s}}_1 - \mathbf{s}_2, \boldsymbol{\nu}). \quad (140,12)$$

I coefficienti $A, B, \ldots$ sono grandezze scalari che possono dipendere solo dallo scalare $\mathbf{nn}'$, cioè dall'angolo di diffusione θ (e dall'energia); $\boldsymbol{\lambda}$, $\boldsymbol{\mu}$, $\boldsymbol{\nu}$ sono tre vettori unità mutuamente perpendicolari, diretti, rispettivamente, lungo $\mathbf{n} + \mathbf{n}'$, $\mathbf{n} - \mathbf{n}'$, e $[\mathbf{nn}']$. All'operazione dell'inversione del tempo corrisponde la sostituzione

$$\mathbf{s}_1 \to -\mathbf{s}_1, \quad \mathbf{s}_2 \to -\mathbf{s}_2, \quad \mathbf{n} \to -\mathbf{n}', \quad \mathbf{n}' \to -\mathbf{n}.$$

Allora,

$$\boldsymbol{\lambda} \to -\boldsymbol{\lambda}, \quad \boldsymbol{\mu} \to \boldsymbol{\mu}, \quad \boldsymbol{\nu} \to -\boldsymbol{\nu}$$

e l'invarianza dell'operatore (140,12) è evidente.

Nel caso di diffusione fra nucleoni (protoni e neutroni), l'ultimo termine nella (140,12) manca. Ciò risulta già dal fatto che le forze nucleari agenti fra i nucleoni conservano il modulo dello spin totale S del sistema; l'operatore $\hat{\mathbf{s}}_1 - \hat{\mathbf{s}}_2$ non commuta con l'operatore $\hat{\mathbf{S}}^2$ (gli altri termini nella (140,12) si esprimono, secondo la (117,4), in funzione dell'operatore di spin totale $\hat{\mathbf{S}}$ e commutano quindi con $\hat{\mathbf{S}}^2$). Nella diffusione di nucleoni identici (pp o nn), i coefficienti $A, B, \ldots$, come funzioni dell'angolo di diffusione, soddisfano pure determinate relazioni di simmetria che sono la conseguenza dell'identità delle due particelle (vedi problema 2).

PROBLEMI

1. Determinare per la diffusione di particelle con spin 1/2 da parte di particelle con spin 0 la polarizzazione dopo la diffusione, se essa era diversa da zero anche prima della diffusione.

Soluzione. È comodo eseguire il calcolo secondo la formula (140,9) in com-

ponenti, scegliendo l'asse z lungo $\mathbf{v}$. Otteniamo

$$\mathbf{P}' = \frac{(|A|^2 - |B|^2)\mathbf{P} + 2|B|^2 \mathbf{v}(\mathbf{v}\mathbf{P}) + 2\,\mathrm{Im}(AB^*)[\mathbf{v}\mathbf{P}] + 2\mathbf{v}\,\mathrm{Re}(AB^*)}{|A|^2 + |B|^2 + 2\,\mathrm{Re}(AB^*)\mathbf{v}\mathbf{P}}.$$

2. Trovare le condizioni di simmetria cui soddisfano i coefficienti nell'ampiezza di diffusione di due nucleoni identici; questi coefficienti sono considerati come funzioni dell'angolo θ (*R. Oehme*, 1955).

Soluzione. Raggruppiamo i termini nella (140,12) in maniera tale che ciascuno di essi sia diverso da zero solo per gli stati di singoletto ($S=0$) o di tripletto ($S=1$) del sistema di due nucleoni:

$$\hat{f} = a\left(\hat{\mathbf{s}}_1\hat{\mathbf{s}}_2 - \frac{1}{4}\right) + b\left(\hat{\mathbf{s}}_1\mathbf{s}_2 + \frac{3}{4}\right) + c\left[\frac{1}{4} + (\hat{\mathbf{s}}_1\mathbf{v})(\hat{\mathbf{s}}_2\mathbf{v})\right] +$$
$$+ d\,[(\hat{\mathbf{s}}_1\mathbf{n})(\hat{\mathbf{s}}_2\mathbf{n}') + (\hat{\mathbf{s}}_1\mathbf{n}')(\hat{\mathbf{s}}_2\mathbf{n})] + e\,(\hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2,\ \mathbf{v}). \qquad (1)$$

Applicando le formule (117,4), è facile vedere che il primo termine è diverso da zero solo per $S = 0$, e gli altri per $S = 1$. In forza dell'identità delle particelle, l'ampiezza di diffusione deve essere simmetrica rispetto allo scambio delle coordinate delle particelle per $S = 0$, e antisimmetrica per $S = 1$; questa trasformazione equivale alla sostituzione $\theta \to \pi - \theta$ o, ciò che è lo stesso, al cambiamento del segno di uno dei vettori $\mathbf{n}$ e $\mathbf{n}'$ (cfr. § 137). Da queste condizioni ricaviamo le relazioni seguenti:

$$a(\pi-\theta) = a(\theta), \quad b(\pi-\theta) = -b(\theta), \quad c(\pi-\theta) = -c(\theta),$$
$$d(\pi-\theta) = d(\theta), \quad e(\pi-\theta) = e(\theta). \qquad (2)$$

In virtú dell'invarianza isotopica, l'ampiezza di diffusione è uguale per la diffusione nn e pp e per la diffusione np nello stato isotopico con $T = 1$. Per un sistema np è possibile, però, anche uno stato con $T = 0$; infine, l'ampiezza di diffusione np è caratterizzata da altri coefficienti a, b, . . nella (1) che non godono delle proprietà di simmetria (2).

§ 141. *Poli di Regge*

Nel § 128 abbiamo studiato le proprietà analitiche dell'ampiezza di diffusione considerata come funzione della variabile complessa E, energia delle particelle; il momento orbitale l fungeva da parametro suscettibile di prendere valori reali interi. Altre proprietà dell'ampiezza di diffusione, importanti dal punto di vista metodologico, possono essere messe in luce se si considera l come variabile complessa continua per valori reali dell'energia E[1]).

Cosí come nel § 128, consideriamo le funzioni d'onda radiali con espressione asintotica (per $r \to \infty$)

$$\chi_l = rR_l = A(l, E)\exp\left(-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r\right) + B(l, E)\exp\left(\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r\right). \qquad (141,1)$$

Queste funzioni sono soluzioni dell'equazione di Schrödinger (32,8) (nella quale l è considerato ora come un parametro complesso); la

[1]) Queste proprietà sono state originariamente studiate da *T. Regge* (1958).

scelta di una delle due soluzioni indipendenti è condizionata da

$$R_l \approx \text{costante} \cdot r^l \quad \text{per} \quad r \to 0. \tag{141,2}$$

Notiamo subito che questa condizione impone una certa restrizione ai valori ammissibili del parametro l. Infatti, la forma generale della soluzione dell'equazione (32,8) per r piccoli è

$$R_l \approx c_1 r^l + c_2 r^{-l-1}$$

(vedi fine del § 32). Perché la seconda soluzione si possa univocamente separare sullo « sfondo » della prima e si possa quindi eliminare, il termine con r^{-l-1} deve essere maggiore del termine con r^l per $r \to 0$. Per valori complessi di l, da cui deriva la condizione $\operatorname{Re} l > \operatorname{Re}(-l-1)$, cioè

$$\operatorname{Re}\left(l+\frac{1}{2}\right) > 0. \tag{141,3}$$

Nel seguito considereremo dappertutto proprio questo semipiano della variabile complessa l, situato a destra della verticale $l = -1/2$.

Come soluzione di un'equazione differenziale con coefficienti analitici rispetto al parametro l, la funzione d'onda $R(r;\ l,\ E)$ è una funzione analitica di questo parametro, priva di singolarità nel semipiano (141,3). Questo si riferisce, in particolare, anche all'espressione asintotica (141,1), e, di conseguenza, le funzioni $A(l,\ E)$ e $B(l,\ E)$ non hanno singolarità in l. Si sottintende, però, che la conservazione (per $r \to \infty$) di entrambi i termini nella (141,1) è effettivamente legittima. Per $E > 0$, questo è sempre vero, mentre per $E < 0$ è vero se il campo $U(r)$ soddisfa le condizioni (128,6) o (128,13). In questi ragionamenti è importante il fatto che il carattere asintotico (in r) del comportamento della funzione d'onda dipende solo da E, e non da l; quindi la complessità di l non cambia le condizioni di passaggio alla formula asintotica.

Confrontando la (141,1) con la formula asintotica (128,15), troviamo l'elemento della matrice S nella forma

$$S(l,\ E) = \exp[2i\delta(l,\ E)] = e^{i\pi l}\frac{A(l,\ E)}{B(l,\ E)}, \tag{141,4}$$

che è valida anche per valori complessi di l (in questo caso lo « sfasamento » δ non ha piú importanza).

Per valori reali di l e per $E > 0$ le funzioni A e B sono legate dalla relazione (128,4): $A(l,\ E) = B^*(l,\ E)$. Ne segue che per l complessi

$$A(l^*,\ E) = B^*(l,\ E) \quad \text{per} \quad E > 0, \tag{141,5}$$

e $S(l,\ E)$ soddisfa quindi la condizione *di unitarietà complessa*

$$S^*(l,\ E)\, S(l^*,\ E) = 1. \tag{141,6}$$

Poiché le singolarità in $A(l, E)$ e $B(l, E)$ come funzioni di l mancano, la funzione $S(l, E)$ (e con essa anche l'ampiezza di diffusione parziale $f(l, E)$) hanno singolarità (poli) soltanto negli zeri della funzione $B(l, E)$. I poli dell'ampiezza di diffusione nel piano della variabile complessa l sono detti *poli di Regge*. La loro posizione dipende, ovviamente, dai valori del parametro reale E. Le funzioni

$$l = \alpha_i(E),$$

che determinano la posizione dei poli, si chiamano *traiettorie di Regge*; al variare di E i poli si spostano nel piano l secondo linee determinate (l'indice i che numera dei poli sarà nel seguito omesso).

Prima di iniziare lo studio delle proprietà delle traiettorie di Regge, mostriamo che per $E < 0$ tutte le $\alpha(E)$ sono funzioni reali. A tale scopo consideriamo l'equazione

$$\chi'' + \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E - U(r)) - \frac{\alpha(\alpha+1)}{r^2}\right]\chi = 0, \qquad (141,7)$$

soddisfatta dalla funzione d'onda con $l = \alpha$. Moltiplicando questa equazione per χ^* e integrando in dr (il primo termine si trasforma mediante integrazione per parti), otteniamo

$$-\int_0^\infty |\chi'|^2 dr + \frac{2m}{\hbar^2}\int_0^\infty (E - U)|\chi|^2 dr - \alpha(\alpha+1)\int_0^\infty \frac{|\chi|^2}{r^2} dr = 0.$$

Qui è stato preso in considerazione che per $B = 0$ (condizione determinante i poli di Regge) la funzione d'onda diminuisce esponenzialmente per $r \to \infty$, cosicché tutti gli integrali convergono. I primi due termini nell'uguaglianza ottenuta sono reali, e nell'ultimo termine solo l'integrale è reale. Si deve quindi avere

$$\operatorname{Im}\alpha(\alpha+1) = \operatorname{Im}\left(\alpha + \frac{1}{2}\right)^2 = 2\operatorname{Re}\left(\alpha + \frac{1}{2}\right)\operatorname{Im}\alpha = 0.$$

Ma poiché stiamo considerando solo i poli situati nel semipiano (141,3), è evidente a priori che $\operatorname{Re}(\alpha + 1/2) > 0$, e otteniamo il risultato richiesto.

$$\operatorname{Im}\alpha_i(E) = 0 \quad \text{per} \quad E < 0. \qquad (141,8)$$

Inoltre, eseguiamo sull'equazione (141,7) le operazioni seguenti (analoghe alla deduzione dell'uguaglianza (128,10)): deriviamo questa equazione rispetto ad E, moltiplichiamo l'equazione ottenuta per χ, e l'equazione iniziale (141,7) per $\partial\chi/\partial E$; sottraendo poi l'una dall'altra, otteniamo l'identità

$$\left[\chi'\frac{\partial\chi}{\partial E} - \chi\left(\frac{\partial\chi}{\partial E}\right)'\right]' - \frac{2m}{\hbar^2}\chi^2 + \frac{\chi^2}{r^2}\frac{d\alpha(\alpha+1)}{dE} = 0.$$

Integriamola in dr da 0 a ∞, tenendo presente ancora che χ si annulla per $r \to \infty$. L'integrale del primo termine si annulla, e abbiamo

$$\frac{d\alpha(\alpha+1)}{dE}\int_0^\infty \frac{\chi^2}{r^2}\,dr = \frac{2m}{\hbar^2}\int_0^\infty \chi^2\,dr. \tag{141,9}$$

Poiché, come già sappiamo, α è reale, anche la funzione d'onda è reale, e i due integrali nella (141,9), sono quindi evidentemente positivi. Di conseguenza,

$$\frac{d}{dE}\alpha(\alpha+1) = 2\left(\alpha+\frac{1}{2}\right)\frac{d\alpha}{dE} > 0,$$

e, essendo positiva $\alpha + 1/2$,

$$\frac{d\alpha}{dE} > 0 \quad \text{per} \quad E < 0.$$

In tal modo, per $E < 0$ le funzioni $\alpha(E)$ crescono monotonamente all'aumentare di E.

I valori negativi di E, per i quali le funzioni $\alpha(E)$ assumono valori « fisici » (cioè uguali ai numeri interi $l = 0, 1, 2, \ldots$), corrispondono ai livelli energetici discreti del sistema. Notiamo che compare cosí un nuovo principio di classificazione degli stati legati: secondo le traiettorie di Regge sulle quali questi stati si trovano.

Consideriamo, come esempio, le traiettorie di Regge per il moto in un campo coulombiano attrattivo. Gli elementi di matrice della diffusione sono dati in questo caso dall'espressione[1])

$$S_l = \frac{\Gamma(l+1-i/k)}{\Gamma(l+1+i/k)} \tag{141,10}$$

(k in unità coulombiane). I suoi poli si trovano nei punti in cui la variabile indipendente della funzione $\Gamma(l+1-i/k)$ è uguale a un numero intero negativo o a 0. Per $E < 0$ abbiamo $k = i\sqrt{-2E}$, cosicché

$$\alpha(E) = -n_r - 1 + \frac{1}{\sqrt{-2E}}, \quad E < 0 \tag{141,11}$$

dove $n_r = 0, 1, 2, \ldots$ è l'indice che numera le traiettorie di Regge. Uguagliando $\alpha(E)$ a un intero $l = 0, 1, 2, \ldots$, otteniamo la nota formula di Bohr per i livelli energetici discreti nel campo coulombiano

$$E = -\frac{1}{2(n_r+1+l)^2}.$$

---

[1]) Cfr. con la formula (135,11) dove (per passare dal caso di repulsione al caso di attrazione) occorre cambiare i segni di k.

Il numero n coincide allora con il numero quantico radiale che determina il numero di nodi della funzione d'onda radiale. A ogni traiettoria di Regge (cioè a ogni valore di un dato n_r) corrisponde una molteplicità infinita di livelli che si differenziano per il valore del momento angolare orbitale.

Studiamo le proprietà delle funzioni $\alpha(E)$ per $E > 0$. Ricordiamo (vedi § 128) che le funzioni $A(l, E)$ e $B(l, E)$ nella (141,1), come funzioni della variabile complessa E, sono definite nel piano complesso con taglio sul semiasse reale positivo. Rispettivamente lo stesso taglio esiste anche per le funzioni $l = \alpha(E)$, radici dell'equazione $B(l, E) = 0$. Sul bordo superiore e su quello inferiore del taglio le funzioni $\alpha(E)$ hanno valori complessi coniugati; inoltre, sul bordo superiore si ha $\operatorname{Im}\alpha > 0$. Senza soffermarci sulla dimostrazione formale di questa affermazione, diamo considerazioni fisiche che ne spiegano la natura.

Per l complesso, diventa complessa anche l'energia centrifuga, e con essa anche l'energia potenziale efficace $U_l = U + l(l+1)/2mr^2$. Ripetendo la deduzione esposta nel § 19, in luogo della (19,6) otteniamo ora

$$\frac{\partial}{\partial t}|\Psi|^2 + \operatorname{div}\mathbf{j} = 2|\Psi|^2 \operatorname{Im} U_l.$$

Per $l = \alpha$, $\operatorname{Im}\alpha > 0$, si ha anche $\operatorname{Im} U_l > 0$; allora l'espressione nel secondo membro dell'uguaglianza è positiva, ciò che equivale all'emissione di nuove particelle nel volume del campo. Ne segue che l'espressione asintotica della funzione d'onda (contenente per $B = 0$ solo il primo dei due termini nella (141,1)) deve rappresentare un'onda divergente; precisamente, questo si ha sul bordo superiore del taglio: cfr. con il passaggio dalla (128,1) e dalla (128,3).

Poiché per $E > 0$ le funzioni $\alpha(E)$ sono complesse, esse non possono assumere qui i loro valori « fisici » $l = 0, 1, 2, \ldots$ Ma esse possono essere vicine a tali valori (nel piano della variabile complessa l). Mostriamo che nell'ampiezza di diffusione parziale (corrispondente a un valore intero dato di l) compare in questo caso una risonanza.

Sia l_0 un valore intero al quale tende la funzione $\alpha(E)$. Sia, inoltre, E_0 un valore (reale, positivo) dell'energia tale per cui $\operatorname{Re}\alpha(E_0) = l_0$. Allora vicino a questo valore si ha

$$\alpha(E) \approx l_0 + i\eta + \beta(E - E_0), \tag{141,12}$$

dove $\eta = \operatorname{Im}\alpha(E_0)$ è una costante reale. Considereremo i valori di $\alpha(E)$ sul bordo superiore del taglio; in accordo con quanto detto sopra, si ha allora $\eta > 0$ (e, per l'ipotesi che α tende a l_0, $\eta \ll 1$). È facile vedere che anche la costante β (cioè la derivata di $d\alpha/dE$ per $E = E_0$) si può considerare come grandezza reale positiva. Infatti, poiché $\alpha(E)$ è quasi reale, anche la funzione d'onda $\chi(r; \alpha, E)$ è quasi reale. Trascurando le grandezze di ordine superiore

di η, si può trascurare la parte immaginaria di χ, e allora la positività di β segue dalla positività degli integrali nella relazione (141,9)[1]).

Poiché il valore di $l = \alpha(E)$ è lo zero della funzione $B(l, E) = 0$ vicino al punto α, E_0 questa funzione è proporzionale a $\alpha - l$. Tenendo conto della (141,12), abbiamo quindi

$$B(l_0, E) \approx \text{costante}\,[a(E - E_0) + i\eta]. \qquad (141,13)$$

Ma questa espressione coincide esattamente nella forma con la (134,6) con E_0 per energia e $\Gamma = 2\eta/a > 0$ per larghezza del livello quasi-discreto. In tal modo, la prossimità della traiettoria di Regge (per $E > 0$) ai valori interi di l corrisponde agli stati quasi-stazionari del sistema. Cosí, per questi stati si ha lo stesso principio di classificazione che per gli stati rigorosamente stazionari: a ogni traiettoria di Regge può corrispondere tutta una famiglia di livelli discreti e quasi-discreti.

La considerazione di l come variabile complessa permette di ottenere una rappresentazione integrale utile per l'ampiezza di diffusione totale (per $E > 0$), data dalla serie (123,11)

$$f(\mu) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l-1)\,[S(l, E) - 1]\, P_l(\mu), \quad \mu = \cos\theta. \qquad (141,14)$$

A tale scopo occorre determinare innanzitutto le funzioni $P_l(\mu)$ non solo per $l \geqslant 0$ interi, ma anche per l complessi. È possibile fare questo considerando $P_l(\mu)$ come soluzione dell'equazione (c, 2)

$$(1-\mu^2)\, P_l''(\mu) - 2\mu P_l'(\mu) + l(l+1)\, P_l(\mu) = 0 \qquad (141,15)$$

con la condizione al contorno $P_l(1) = 1$. $P_l(\mu)$ determinata cosí come funzione di l non ha singolarità per valori finiti di questa variabile[2]).

---

[1]) Per precisare la struttura di questi integrali, è da notare che la regione asintotica $r \gg a$ (a è il raggio d'azione del campo), dove vale l'espressione (141,1) per la funzione d'onda, apporta solo un piccolo contributo agli integrali se η è piccolo. Infatti, se $l = \alpha(E)$ è lo zero della funzione $B(l, E)$, allora (in virtú della (141,5)) $l = \alpha^*$ è lo zero della funzione $A(l, E)$. Ne segue che $A(\alpha, E)$ (e quindi anche $\chi(r; \alpha, E)$ nella regione $r \gg a$) risultano quantità piccole $\sim \eta^{1/2}$ (vedi la (134,11)). Per la stima degli integrali è importante anche il fatto che sul bordo superiore del taglio (secondo E) la funzione d'onda contiene il fattore e^{ikr}: $\chi(r; \alpha, E) = A(\alpha, E)\, e^{ikr}$. Su questo bordo si può intendere E come $E + i\delta$ (dove $\delta \to +0$); allora anche k prende una piccola parte immaginaria, ciò che assicura la convergenza degli integrali nella (141,9). Fisicamente, il piccolo contributo della regione $r \gg a$ agli integrali è dovuto al fatto che l'energia E_0 corrisponde a uno stato quasi-stazionario (vedi piú avanti); quindi la particella entra in questa regione solo in seguito a un poco probabile decadimento dello stato. Il contributo fondamentale agli integrali proviene dalla regione $r \sim a$ in cui la funzione d'onda è pressoché reale.

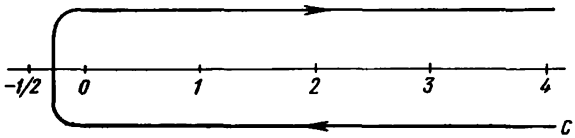
[2]) Confrontando la (141,15) con l'equazione (e,2), si può esprimere $P_l(\mu)$ mediante la funzione ipergeometrica

$$P_l(\mu) = F\left(-l,\ l+1, 1;\ \frac{1-\mu}{2}\right).$$

È facile vedere che la serie (141,14) coincide con l'integrale

$$f(\mu)=\frac{1}{4k}\int\limits_C \frac{2l+1}{\operatorname{sen}\pi l}\,[S(l,E)-1]\,P_l(-\mu)\,dl, \qquad (141,16)$$

preso sul contorno C che aggira nel senso negativo (nel senso orario) tutti i punti $l = 0, 1, 2, \ldots$ sull'asse reale e si chiude all'infinito:



Allora tutti i poli $l = \alpha_1, \alpha_2, \ldots$ della funzione $S(l, E)$ (situati per $E > 0$ non sull'asse reale) devono rimanere esterni al contorno C.

Infatti, l'integrale (141,16) si riduce alla somma (moltiplicata per $-2\pi i$) dei residui dell'espressione integranda nei punti $l = 0, 1, 2, \ldots$ che sono poli della funzione $1/\operatorname{sen}\pi l$, e i residui di questa stessa funzione sono uguali a $(-1)^l/\pi$. Osservando anche che per l interi si ha $P_l(-\mu) = (-1)^l P_l(\mu)$, riduciamo la (141,16) alla (141,14)[1]).

---

[1]) Per uno studio piú dettagliato del gruppo di problemi considerati in questo paragrafo (nei limiti della teoria non relativistica) vedi il libro di *de Alfaro* e *Regge* citato alla pag. 592.

Capitolo XVIII

URTI ANELASTICI

§ 142. *Diffusione elastica in presenza di processi anelastici*

Urti *anelastici* si chiamano gli urti accompagnati da cambiamenti dello stato interno delle particelle collidenti. Questi cambiamenti sono intesi qui nel senso piú largo, in particolare può anche cambiare la natura stessa delle particelle. Può trattarsi perciò di eccitazione o di ionizzazione degli atomi, di eccitazione o di fissione dei nuclei, ecc. Nei casi in cui un urto (per esempio, una reazione nucleare) può essere seguito da diversi processi fisici, si dice che si hanno diversi *canali* di reazione. La presenza di canali anelastici influisce anche sulle proprietà della diffusione elastica.

Nel caso generale di presenza di diversi canali di reazione, l'espressione asintotica della funzione d'onda di un sistema di particelle collidenti rappresenta una somma in cui a ciascun possibile canale corrisponde un termine. Fra questi termini, in particolare, ce n'è uno che descrive le particelle nello stato iniziale invariato (detto *canale d'entrata*). Esso è il prodotto delle funzioni d'onda dello stato interno delle particelle e della funzione descrivente il loro moto relativo (in un sistema di coordinate dove il centro di inerzia è in quiete). Proprio quest'ultima funzione interessa qui; indichiamola con ψ e precisiamone la forma asintotica.

La funzione d'onda ψ nel canale d'entrata è costituita da un'onda piana incidente e da un'onda sferica divergente che corrisponde alla diffusione elastica. Essa può essere rappresentata anche sotto forma di somma di un'onda convergente e di un'onda divergente, come è stato fatto nel § 123. La differenza è che l'espressione asintotica delle funzioni radiali $R_l(r)$ non può essere scritta sotto forma di un'onda stazionaria. L'onda stazionaria è la somma di un'onda convergente e di un'onda divergente con uguale ampiezza. Nella diffusione puramente elastica ciò corrisponde al senso fisico del problema, ma in presenza di canali anelastici, l'ampiezza dell'onda divergente deve essere minore dell'ampiezza dell'onda convergente. Quindi l'espressione asintotica di ψ sarà data dalla formula (123,9)

$$\psi = \frac{1}{2ikr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos\theta) [(-1)^{l+1} e^{-ikr} + S_l e^{ikr}] \quad (142,1)$$

con la differenza che gli S_l non sono piú determinati dalla (123,10), ma sono certe grandezze (in generale complesse) con moduli inferiori a uno. L'ampiezza di diffusione elastica si esprime mediante queste grandezze con la formula (123,11)

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(S_l - 1) P_l(\cos\theta). \tag{142,2}$$

Per la sezione totale di diffusione elastica avremo, in luogo della (123,12), la formula

$$\sigma_e = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |1 - S_l|^2 \tag{142,3}$$

La sezione totale di diffusione anelastica, detta anche *sezione di reazione* σ_r, per tutti i canali possibili, si può anche esprimere in funzione delle grandezze S_l. A tale scopo, è sufficiente osservare che per ogni valore di l l'intensità dell'onda divergente è indebolita rispetto a quella dell'onda convergente del fattore $|S_l|^2$. Questo indebolimento deve essere attribuito interamente alla diffusione anelastica. È chiaro quindi che

$$\sigma_r = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(1 - |S_l|^2, \tag{142,4}$$

e la sezione d'urto totale è

$$\sigma_t = \sigma_e + \sigma_r = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(1 - \operatorname{Re} S_l). \tag{142,5}$$

L'ampiezza parziale di diffusione elastica con momento l, definita dalla (123,15), è

$$f_l = \frac{S_l - 1}{2ik}, \tag{142,6}$$

e ciascun termine della somma nella (142,3) e (142,4) rappresenta la sezione parziale di diffusione elastica ed anelastica delle particelle con momento l:

$$\begin{aligned} \sigma_e^{(l)} &= \frac{\pi}{k^2}(2l+1)|1 - S_l|^2, \\ \sigma_r^{(l)} &= \frac{\pi}{k^2}(2l+1)(1 - |S_l|^2), \\ \sigma_t^{(l)} &= \frac{2\pi}{k^2}(2l+1)(1 - \operatorname{Re} S_l). \end{aligned} \tag{142,7}$$

Il valore $S_l = 1$ corrisponde all'assenza completa di diffusione (con il dato l). Il caso $S_l = 0$ corrisponde invece all'« assorbimento » completo delle particelle con momento l (nella (142,1) manca l'onda divergente parziale con questo valore di l); in questo caso la sezione di diffusione elastica e la sezione di diffusione anelastica sono uguali:

$$\sigma_e^{(l)} = \sigma_r^{(l)} = \frac{\pi}{k^2}(2l+1). \tag{142,8}$$

Notiamo anche che benché la diffusione elastica possa esistere anche senza quella anelastica (per $|S_l| = 1$), l'inverso è impossibile: la presenza di diffusione anelastica implica necessariamente la presenza contemporanea di diffusione elastica. Per una data $\sigma_r^{(l)}$ la sezione parziale di diffusione elastica può variare nell'intervallo

$$\sqrt{\sigma_0} - \sqrt{\sigma_0 - \sigma_r^{(l)}} \leqslant \sqrt{\sigma_e^{(l)}} + \sqrt{\sigma_0} + \sqrt{\sigma_0 - \sigma_r^{(l)}}, \tag{142,9}$$

dove $\sigma_0 = (2l+1)\,\pi/k^2$.

Confrontando il valore di $f(\theta)$ preso dalla (142,2) per $\theta = 0$ con l'espressione (142,5), otteniamo la relazione

$$\operatorname{Im} f(0) = \frac{k}{4\pi}\sigma_t, \tag{142,10}$$

che generalizza il teorema ottico (125,9) ottenuto in precedenza. Qui $f(0)$ è sempre l'ampiezza di diffusione elastica ad angolo zero, mentre la sezione d'urto totale σ_t include in sé anche la parte anelastica.

Le parti immaginarie delle ampiezze parziali f_l sono legate alla sezione d'urto parziale $\sigma_t^{(l)}$ dalla relazione

$$\operatorname{Im} f_l = \frac{k}{4\pi}\frac{\sigma_t^{(l)}}{2l+1}, \tag{142,11}$$

che segue immediatamente dalle (142,6) e (142,7).

Il fatto che i coefficienti S_l nell'espressione asintotica della funzione d'onda non sono in modulo uguali a uno non ha alcun effetto sulle conclusioni tratte nel § 128 a proposito dei punti singolari dell'ampiezza di diffusione elastica come funzione della variabile complessa E; queste conclusioni valgono ugualmente anche in presenza di processi anelastici. Le proprietà di analiticità dell'ampiezza cambiano però nel senso che ora essa non è piú reale sul semiasse reale negativo ($E < 0$), e i suoi valori sui bordi superiore e inferiore del taglio per $E > 0$ non sono grandezze complesse coniugate (corrispondentemente non sono complessi coniugati tutti i suoi valori nei punti simmetrici rispetto all'asse reale nel semipiano superiore e inferiore).

Nel passaggio dal bordo superiore del taglio al bordo inferiore aggirando completamente il punto $E = 0$, la radice $\sqrt{E}$ cambia segno, cioè in seguito all'aggiramento la grandezza reale k (per $E > 0$) cambia segno. Allora, l'onda convergente e quella divergente nella (142,1) si scambiano i ruoli; conformemente a ciò, la parte di nuovo coefficiente S_l sarà assunta dall'inverso $1/S_l$ del suo valore precedente (non coincidente affatto con S_l^*). È naturale indicare i valori delle ampiezze f_l sul bordo superiore e inferiore del taglio con $f_l(k)$ e $f_l(-k)$, rispettivamente (è ovvio che solo $f_l(k)$ è l'ampiezza fisica!). Secondo la (142,6), abbiamo

$$f_l(k) = \frac{S_l - 1}{2ik}, \quad f_l(-k) = -\frac{1/S_l - 1}{2ik}.$$

Eliminando S_l da queste due uguaglianze, si ottiene la relazione seguente:

$$f_l(k) - f_l(-k) = 2ikf_l(k)\, f_l(-k) \tag{142,12}$$

(in assenza di processi anelastici sarebbe $f(-k) = f^*(k)$, e le relazioni (142,12) e (142,11) coinciderebbero).

Riscrivendo la (142,12) nella forma

$$\frac{1}{f_l(k)} - \frac{1}{f_l(-k)} = -2ik,$$

vediamo che la somma $1/f_l(k) + ik$ deve essere una funzione pari di k. Indicando questa funzione con $g_l(k^2)$, abbiamo

$$f_l(k) = \frac{1}{g_l(k^2) - ik}. \tag{142,13}$$

La funzione pari $g_l(k^2)$, però, non è piú reale come era nella (125,15)[1].

Quando un fascio di particelle attraversa un mezzo diffondente costituito da un gran numero di centri diffusori, esso si indebolisce progressivamente a causa della perdita di particelle che accompagnano i diversi processi elastici ed anelastici. Questo indebolimento è completamente determinato dall'ampiezza di diffusione elastica ad angolo zero e, grazie all'osservanza di certe condizioni (vedi piú avanti), può essere descritto con il metodo formale seguente[2]).

Sia $f(0, E)$ l'ampiezza di diffusione ad angolo zero da parte di ogni singola particella del mezzo. Supponiamo f piccola rispetto alla distanza media $d \sim (V/N)^{1/3}$ fra le particelle; allora si può

---

[1]) I ragionamenti esposti, e con essi la conclusione sulla parità della funzione g_l, suppongono che l'interazione decresca abbastanza rapidamente per $r \to \infty$ condizione che assicura l'assenza di tagli nel semipiano a sinistra di E e consente quindi di eseguire un giro completo attorno al punto $E = 0$.

[2]) Le idee esposte in seguito si applicano, in particolare, alla descrizione della diffusione da parte dei nuclei di neutroni veloci (con energia dell'ordine di centinaia di MeV) la cui lunghezza d'onda è cosí piccola da permettere di considerare il nucleo rispetto ad essi come un mezzo macroscopico eterogeneo.

considerare la diffusione per ciascuna di esse separatamente. Introduciamo come quantità ausiliaria un certo campo efficace U_{eff} di un centro fisso definendolo in maniera tale che l'ampiezza di diffusione di Born ad angolo zero calcolata con questo campo sia esattamente uguale alla vera ampiezza $f(0, E)$ (con questo non si intende che l'approssimazione di Born sia applicabile al calcolo di $f(0, E)$ relativo all'interazione vera delle particelle!). In tal modo, per definizione, abbiamo (cfr. (126,4))

$$\int U_{\text{eff}}\, dV = -\frac{2\pi\hbar^2}{m} f(0, E), \tag{142,14}$$

dove m è la massa della particella diffusa. Insieme con l'ampiezza f, il campo cosí definito è complesso. Il legame fra il suo raggio d'azione a ed U_{eff} si ottiene da una stima dei due membri dell'uguaglianza (142,14)

$$a^3 U_{\text{eff}} \sim \hbar^2 f/m. \tag{142,15}$$

La definizione (142,14) non è, ovviamente univoca. Imponiamo ancora una condizione perché il campo U_{eff} soddisfi la condizione di applicabilità della teoria delle perturbazioni:

$$|U_{\text{eff}}| \ll \hbar^2/ma^2 \tag{142,16}$$

(con $|f| \ll a$). È facile vedere che in questo caso l'indebolimento del fascio diffuso può essere descritto come la propagazione di un'onda piana in un mezzo omogeneo dove la particella ha un'energia potenziale costante uguale a

$$\overline{U}_{\text{eff}} = \frac{N}{V} \int U_{\text{eff}}\, dV = -\frac{N}{V} \frac{2\pi\hbar^2}{m} f(0, E), \tag{142,17}$$

quella cioè che si ottiene mediando i campi efficaci di tutte le N particelle del mezzo rispetto al suo volume V. Questo diventa evidente se consideriamo dapprima la diffusione in una singola regione del mezzo, dove, anche se vi si trova un gran numero di centri diffusori, l'effetto di diffusione è però ancora debole (la possibilità di selezionare tali regioni è assicurata dalla condizione (142,16)). L'indebolimento del fascio nell'attraversamento di una tale regione è determinato dall'ampiezza di diffusione ad angolo zero, che, a sua volta, è determinata nell'approssimazione di Born dall'integrale del campo diffusore su tutto il volume della regione di diffusione. Questo significa appunto che le proprietà di diffusione del mezzo che ci interessano sono completamente determinate dal campo mediato rispetto al suo volume (142,17).

In tal modo, il fascio di particelle passante per il mezzo può essere descritto con un'onda piana $\sim e^{ikz}$ avente per vettore d'onda

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - \overline{U}_{\text{eff}})}.$$

Introducendo il vettore d'onda $k_0 = \sqrt{2mE}/\hbar$ delle particelle incidenti, scriviamo k nella forma nk_0; la grandezza

$$n = \sqrt{1 - \frac{\overline{U_{\text{eff}}}}{E}} = \sqrt{1 + \frac{N}{V}\frac{2\pi\hbar^2}{mE} f(0, E)} \qquad (142,18)$$

svolge la parte di *coefficiente di rifrazione* del mezzo relativamente al fascio di particelle che lo attraversa. Questo coefficiente è in generale complesso (l'ampiezza f è complessa!), e la sua parte immaginaria determina l'indebolimento dell'intensità del fascio. Se $E \gg |\overline{U_{\text{eff}}}|$, la (142,18) dà, come doveva essere,

$$\operatorname{Im} n = \frac{N}{V}\frac{\pi\hbar^2}{mE}\operatorname{Im} f(0, E) = \frac{N}{V}\frac{\sigma_t}{2k},$$

dove σ_t è la sezione totale di diffusione (ci siamo serviti qui del teorema ottico (142,10)); questa espressione corrisponde ad un risultato ovvio: l'intensità dell'onda diminuisce secondo la legge

$$|e^{ikz}|^2 \sim \exp\left(-\frac{N}{V}\sigma_t z\right).$$

Contemporaneamente all'assorbimento, l'indice di rifrazione complesso (142,18) determina anche (con la sua parte reale) la legge della rifrazione del fascio all'entrata e all'uscita dal mezzo diffusore[1]).

PROBLEMA

Dei neutroni sono diffusi da parte di un nucleo pesante e la loro lunghezza d'onda è piccola rispetto al raggio a del nucleo ($ka \gg 1$). Si suppone che tutti i neutroni incidenti con momento orbitale $l < ka \equiv l_0$ (cioè con distanza d'urto $\rho = \hbar l/mv = l/k < a$) siano assorbiti dal nucleo, e per $l > l_0$ non interagiscano affatto con esso. Determinare la sezione d'urto di diffusione elastica ad angoli piccoli.

Soluzione. Nelle condizioni date il moto dei neutroni è sostanzialmente quasiclassico, e la diffusione elastica è il risultato di una deviazione piccola, del tutto analoga alla diffrazione di Fraunhofer della luce da parte di una sferetta nera.

---

[1]) Lo spostamento dei livelli superiori dell'atomo di un metallo alcalino immerso in un gas estraneo costituisce un esempio interessante di applicazione della formula (142,17). In uno stato fortemente eccitato, l'elettrone di valenza si trova ad una distanza media $\bar{r}$ dal centro dell'atomo grande rispetto alle dimensioni a sia del resto atomico che degli atomi neutri estranei. Questi ultimi disposti all'interno di una sfera di raggio $\sim\bar{r}$, svolgono per l'elettrone di valenza la parte di centri diffusori e causano lo spostamento del suo livello energetico della grandezza (142,17). Allora, poiché la lunghezza d'onda di *de* Broglie dell'elettrone di valenza eccitato è pure grande rispetto ad a, per l'ampiezza si ha $f(0, E) \approx -\alpha$, dove α è la lunghezza di diffusione (cfr. (132,9)). In tal modo, l'effetto in questione implica per i livelli uno spostamento costante uguale a $2\pi\hbar^2\alpha\nu/m$, dove m è la massa dell'elettrone, ν la densità del numero di particelle del gas estraneo (*E. Fermi*, 1934).

Quindi la sezione d'urto cercata può essere direttamente scritta in base alla nota soluzione del problema di diffrazione[1]):

$$d\sigma_e = \pi a^2 \frac{J_1^2(ka\theta)}{\pi\theta^2}\, do.$$

Lo stesso risultato si può anche ottenere dalla (142,3). Per ipotesi, si ha $S_l = 0$ per $l < l_0$, e $S_l = 1$ per $l > l_0$. Quindi l'ampiezza della diffusione elastica è

$$f(\theta) = -\frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{l_0} (2l+1) P_l(\cos\theta).$$

Il contributo principale nella somma è dato dai termini con l grandi. Conformemente a ciò, scriviamo $2l$ invece di $2l+1$, e per $P_l(\cos\theta)$ ad angoli piccoli ci serviamo dell'espressione approssimata (49,6) e passiamo dalla somma all'integrale:

$$f(\theta) = \frac{i}{k} \int_0^{l_0} l J_0(\theta l)\, dl = \frac{i}{k\theta} l_0 J_1(\theta l_0) = \frac{ia}{\theta} J_1(ka\theta),$$

come dovevasi dimostrare[2]). La sezione totale della diffusione elastica è

$$\sigma_e = \pi a^2 \int_0^\infty \frac{J_1^2(ka\theta)}{\pi\theta^2}\, 2\pi\theta\, d\theta = \pi a^2$$

(a causa della convergenza rapida, l'integrazione può essere estesa all'infinito); come doveva essere nelle condizioni date (cfr. (142,8)), essa coincide in modulo con la sezione d'urto di assorbimento, uguale semplicemente all'area della sezione geometrica della sferetta. La sezione totale è $\sigma_t = 2\pi a^2$.

§ 143. *Diffusione anelastica di particelle lente*

La deduzione del comportamento della diffusione elastica al limite delle piccole energie, fatta nel § 132, si generalizza facilmente al caso in cui sono presenti processi anelastici.

---

[1]) Vedi vol. II, *Teoria dei campi*, problema 3 del § 61 (il problema della diffrazione da parte di una sferetta nera è equivalente al problema della diffrazione attraverso un foro praticato su uno schermo opaco). La sezione di diffusione si ottiene dividendo l'intensità delle onde diffratte per la densità della corrente incidente.

[2]) In modo analogo si può considerare il problema della diffusione di diffrazione di particelle cariche veloci da parte di un nucleo «nero». Allora il valore limite l_0 deve essere determinato dalla condizione che la distanza più breve tra il nucleo e la particella descrivente una traiettoria classica nel campo coulombiano sia esattamente uguale al raggio del nucleo. Per $l < l_0$ bisogna porre come precedentemente, $S_l = 0$, e per $l > l_0$, $S_l = e^{2i\delta_l}$, dove δ_l sono le fasi coulombiane prese dalla (135,11). Vedi A. I. Akhiezer, I. J. Pomeranciuk *Nekotorye voprosy teorii jadra* (Alcuni problemi di teoria del nucleo), Gostekhizdat, 1950, § 22; J. of Physics USSR, 9, 471 (1945).

Come precedentemente, il contributo principale è dato, a piccole energie, dalla diffusione con $l = 0$. Ricordiamo che, conformemente ai risultati ottenuti nel § 132, l'elemento corrispondente della matrice S era

$$S_0 = e^{2i\delta_0} \approx 1 + 2i\delta_0 = 1 - 2ik\alpha.$$

Le proprietà della funzione d'onda usate nel § 132 cambiano solo nel senso che la condizione imposta alla funzione all'infinito (la forma asintotica (142,1) è ora complessa, in luogo dell'onda stazionaria reale nel caso della diffusione puramente elastica. Di conseguenza, è complessa anche la costante $\alpha = -c_2/c_1$. Allora, il modulo $|S_0|$ non è piú uguale a uno; la condizione $|S_0| < 1$ significa che la parte immaginaria $\alpha = \alpha' + i\alpha''$ deve essere negativa ($\alpha'' < 0$).

Sostituendo S_0 nella (142,7), troviamo le sezioni di diffusione elastica ed anelastica

$$\sigma_e = 4\pi |\alpha|^2, \tag{143,1}$$

$$\sigma_r = \frac{4\pi}{k} |\alpha''|. \tag{143,2}$$

Come precedentemente, la sezione di diffusione elastica non dipende dalla velocità. La sezione d'urto dei processi anelastici risulta invece inversamente proporzionale alla velocità delle particelle — la cosiddetta *legge* $1/v$ (*H. A. Bethe*, 1935). Di conseguenza, al diminuire della velocità l'importanza dei processi anelastici cresce nei confronti della diffusione elastica[1]).

Le leggi limite (143,1) e (143,2) sono, ovviamente, solo i primi termini dello sviluppo delle sezioni d'urto in serie di potenze di k. È interessante il fatto che il termine seguente dello sviluppo in queste due sezioni d'urto non contiene alcuna costante nuova, oltre alle grandezze che figurano nelle (143,1), (143,2) (*F. L. Shapiro*, 1958). Questa circostanza è una conseguenza della parità della funzione $g_0(k^2)$ nell'espressione (142,13) $f_0(k) = 1/[g_0(k^2) - ik]$ dell'ampiezza parziale di diffusione ($l = 0$). Per k piccoli, questa funzione è quindi sviluppabile in serie di potenze pari di k, cosicché dopo il termine $g_0 \approx -1/\alpha$ va come $\sim k^2$. Pur trascurando questo termine, abbiamo sempre però il diritto di scrivere in $f_0(k)$ i due termini dello sviluppo: $f_0(k) \approx -\alpha(1 - ik\alpha)$. Di conseguenza, si possono conservare i termini successivi dello sviluppo anche nelle sezioni d'urto

---

[1]) In modo analogo si può determinare la dipendenza dalla velocità delle sezioni d'urto parziali di reazione per i momenti orbitali l diversi da zero. Esse risultano proporzionali a $\sigma_r^{(l)} \backsim k^{2l-1}$. Le sezioni di diffusione elastica σ_e^l sono proporzionali, come prima, a k^{4l}, cioè decrescono per $k \to 0$ piú rapidamente di $\sigma_r^{(l)}$ con gli stessi l.

per cui si ottengono facilmente le espressioni seguenti:

$$\sigma_e = 4\pi\,|\,\alpha\,|^2\,(1 - 2k\,|\,\alpha''\,|), \tag{143,3}$$

$$\sigma_r = \frac{4\pi\,|\,\alpha''\,|}{k}\,(1 - 2k\,|\,\alpha''\,|). \tag{143,4}$$

I risultati ottenuti suppongono un decremento sufficientemente rapido dell'interazione a grandi distanze. Abbiamo visto nel § 132 che l'ampiezza di diffusione elastica tende, per $k \to 0$, a un limite costante, se il campo $U(r)$ decresce piú rapidamente di r^{-3}. Questa condizione è indispensabile perché possa valere una legge analoga (143,1) anche in presenza di canali anelastici[1]).

La legge $1/v$ per la sezione di reazione richiede invece l'osservanza di una condizione piú debole: il campo deve decrescere piú rapidamente di r^{-2}, ciò che risulta con chiarezza dalla giustificazione intuitiva di questa legge.

La probabilità che la collisione dia luogo ad una reazione è proporzionale al quadrato del modulo della funzione d'onda della particella incidente nella « zona di reazione » (nella regione $r \sim a$). Fisicamente, questa affermazione esprime il fatto che, ad esempio, un neutrone lento che collide con un nucleo può iniziare una reazione solo dopo essere « penetrato » nel nucleo. Se l'interazione decresce piú rapidamente di r^{-2}, nell'intervallo da r grandi a $r \sim a$ essa non cambia l'ordine di grandezza della funzione d'onda; in altre parole, il rapporto $|\,\psi(a)/\psi(\infty)\,|^2$ tende per $k \to 0$ a un limite finito (ciò che si vede dal fatto che nell'equazione di Schrödinger il termine $U\psi$ è piccolo rispetto a $\Delta\psi$). La sezione di reazione si ottiene dividendo $|\,\psi^2\,|$ per la densità di corrente. Prendendo ψ sotto forma di un'onda piana normalizzata all'unità di densità di corrente, abbiamo $|\,\psi\,|^2 \sim 1/v$, ossia il risultato cercato.

Durante l'urto di particelle nucleari cariche, oltre alle forze nucleari a corto raggio, si ha anche il campo coulombiano che decresce lentamente. Questo campo può alterare sostanzialmente la grandezza dell'onda incidente nella zona della reazione. La sezione di reazione si ottiene moltiplicando $1/v$ per il rapporto dei quadrati dei moduli delle funzioni d'onda coulombiana e libera (per $r \to 0$); questo rapporto è dato dalle formule (136,10), (136,11). Cosí, otteniamo (in unità coulombiane)

$$\sigma_r = \frac{2\pi A}{k^2\,|\,e^{\pm 2\pi/k} - 1\,|}\,; \tag{143,5}$$

il segno $+$ nell'esponente corrisponde alla repulsione, e il segno $-$ all'attrazione. Il coefficiente A è la costante della legge $1/v$; se la

[1]) La formula (143,3), che tiene conto del termine successivo dello sviluppo in potenze di k, richiede invece che U decresca piú rapidamente di r^{-4}.

velocità è grande rispetto all'unità coulombiana ($k \gg 1$), l'interazione coulombiana non svolge alcun ruolo e si torna alla legge $\sigma_r = A/k$.

Se invece la velocità è piccola rispetto all'unità coulombiana ($k \ll 1$, cioè in unità ordinarie $Z_1Z_2e^2/\hbar v \gg 1$, dove Z_1e e Z_2e sono le cariche delle particelle collidenti), l'interazione coulombiana ha una parte dominante nella determinazione della grandezza della funzione d'onda nella zona di reazione. Allora, nel caso di collisione di particelle che si attraggono si ha

$$\sigma_r = \frac{2\pi A}{k^2}, \tag{143,6}$$

e nel caso di collisione di particelle che si respingono

$$\sigma_r = (2\pi A/k^2)\, e^{-2\pi/k}. \tag{143,7}$$

Nell'ultimo caso, la sezione tende a zero per $k \to 0$. Il fattore esponenziale, che distingue la (143,7) dalla (143,6), è la probabilità di attraversamento della barriera di potenziale coulombiana; nelle unità usuali, esso ha la forma $\exp(-2\pi Z_1Z_2e^2/\hbar v)$.

È da notare che la legge limite (143,6) si riferisce non solo alla sezione d'urto totale, ma anche alla sezione d'urto parziale con ogni momento l[1]). Ciò risulta dal fatto che nello sviluppo (136,1) delle funzioni $\psi_{\mathbf{k}}^*$ (che figurano nelle formule da noi usate (136,10), (136,11)) in tutti i termini della somma le funzioni R_{kl} al limite hanno la stessa dipendenza da k. Infatti, nel limite $k \to 0$ le funzioni radiali (nel caso di attrazione) sono date dalle espressioni (36,25), e vicino al centro si ha $R_{kl} \sim \sqrt{k}r^l$. I contributi dei singoli momenti al quadrato della funzione d'onda nella zona di reazione sono $\sim a^{2l}/k$, cioè hanno la stessa dipendenza da k, anche se vengono indeboliti dal fattore piccolo $(a/a_c)^{2l}$ ($a_c = \hbar^2/mZ_1Z_2e^2$ è l'unità di lunghezza coulombiana).

§ 144. *Matrice di diffusione in presenza di reazioni*

La sezione d'urto σ_r considerata nei §§ 142, 143 rappresentava la sezione d'urto totale di tutti i canali anelastici di diffusione possibili. Mostriamo ora come si costruisce la teoria generale degli urti anelastici, nella quale ogni canale può essere considerato separatamente.

Supponiamo che da un urto di due particelle escano di nuovo due particelle (le stesse o altre). Numeriamo tutti i canali di reazione possibili (per un energia data) e indichiamo con gli indici corrispondenti le grandezze relative a questi canali.

Sia i il canale d'entrata. La funzione d'onda del moto relativo delle particelle collidenti (nel sistema del centro d'inerzia) in questo

[1]) Lo stesso per la legge (143,7).

canale è la somma, già scritta piú volte, di un'onda piana incidente e di un'onda divergente diffusa elasticamente:

$$\psi_i = \exp(ik_i z) + f_{ii}(\theta)\frac{\exp(ik_i r)}{r}. \qquad (144,1)$$

Il quadrato dell'ampiezza f_{ii} dà la sezione di diffusione elastica nel canale i:

$$d\sigma_{ii} = |f_{ii}|^2 do. \qquad (144,2)$$

Negli altri canali (indice f), le funzioni d'onda del moto relativo delle particelle rappresentano onde divergenti. Per una ragione che verrà spiegata piú avanti è opportuno rappresentare queste onde nella forma[1])

$$\psi_f = f_{fi}(\theta)\sqrt{\frac{m_f}{m_i}}\frac{\exp(ik_f r)}{r}, \qquad (144,3)$$

dove $\mathbf{k}_f$ è il vettore d'onda del moto relativo dei prodotti della reazione (nel canale f), θ l'angolo formato con l'asse z, e m_i e m_f sono le masse ridotte delle due particelle iniziali e delle due particelle finali. Il flusso diffuso nell'angolo solido do si ottiene moltiplicando il quadrato $|\psi_f|^2$ per $v_f r^2\, do$, e la sezione di reazione corrispondente, dividendo questo flusso per la densità del flusso incidente, uguale a v_i:

$$d\sigma_{fi} = |f_{fi}|^2 \frac{p_f}{p_i} do_f, \qquad (144,4)$$

dove $p_i = m_i v_i$, $p_f = m_f v_f$ sono le quantità di moto.

Nel § 125 è stato introdotto l'operatore di diffusione $\hat{S}$ che trasforma un'onda convergente in un'onda divergente. In presenza di piú canali, questo operatore ha elementi di matrice per transizioni fra i diversi canali. Gli elementi « diagonali » rispetto ai canali corrispondono alla diffusione elastica, e quelli non diagonali ai diversi processi anelastici; tutti questi elementi restano ancora operatori rispetto ad altre variabili. Essi sono determinati come segue.

Cosí come nel § 125, introduciamo gli operatori $\hat{f}_{ii}$, f_{fi} legati alle ampiezze f_{ii}, f_{fi} definiti dalla formula:

$$\hat{S}_{fi} = \delta_{fi} + 2i\sqrt{k_i k_f}\,\hat{f}_{fi}. \qquad (144,5)$$

È facile vedere che proprio con tale definizione si ottiene la matrice S che deve soddisfare la condizione di unitarietà. In effetti, scri-

---

[1]) Indichiamo di nuovo (vedi nota alla pag. 182) lo stato iniziale del sistema con l'indice i, e quello finale con l'indice f. Nell'ampiezza di diffusione, l'indice dello stato finale si scrive a sinistra dell'indice dello stato iniziale, in accordo con la disposizione degli indici negli elementi di matrice. Nello stesso ordine saranno disposti, per uniformità, gli indici nelle notazioni delle sezioni d'urto.

viamo la funzione d'onda nel canale d'entrata come insieme di onde convergente e divergente, come è stata rappresentata nel § 125:

$$\psi_i = F(-\mathbf{n}')\frac{\exp(-ik_i r)}{r\sqrt{v_i}} - (1+2ik_i\hat{f}_{ii})F(\mathbf{n}')\frac{\exp(ik_i r)}{r\sqrt{v_i}} =$$
$$= F(-\mathbf{n}')\frac{\exp(-ik_i r)}{r\sqrt{v_i}} - \hat{S}_{ii}F(\mathbf{n}')\frac{\exp(ik_i r)}{r\sqrt{v_i}} \qquad (144,6)$$

(per comodità, è stato introdotto qui il fattore $v_i^{-1/2}$, mancante nella (125,3)). Allora, con le notazioni delle ampiezze adottate, la funzione d'onda nel canale f si scrive nella forma

$$\psi_f = 2ik_i\sqrt{\frac{m_f}{m_i}}\,\hat{f}_{fi}F(\mathbf{n}')\frac{\exp(ik_f r)}{r\sqrt{v_i}} = \hat{S}_{fi}F(\mathbf{n}')\frac{\exp(ik_f r)}{r\sqrt{v_i}}. \qquad (144,7)$$

La corrente nelle onde convergenti deve essere uguale alla somma delle correnti delle onde divergenti in tutti i canali; questa richiesta esprime la condizione evidente che la somma delle probabilità di tutti i processi possibili (elastici ed anelastici), che possono aver luogo negli urti, deve essere uguale a uno. Grazie ai fattori $\sqrt{v}$ introdotti nei denominatori delle onde sferiche, la velocità viene eliminata dalle densità delle correnti in queste onde. Quindi la condizione posta significa semplicemente che le normalizzazioni dell'onda convergente e dell'insieme delle onde divergenti devono coincidere. Essa si esprime, come precedentemente, dalla condizione di unitarietà dell'operatore di diffusione, inteso come una matrice, in particolare, rispetto agli indici dei diversi canali. Per gli operatori $\hat{f}_{fi}$ questa condizione è espressa dall'uguaglianza

$$\hat{f}_{fi} - \hat{f}^+_{if} = 2i\sum_n k_n\hat{f}_{fn}\hat{f}^+_{in}, \qquad (144,8)$$

analoga alla (125,7); l'indice + esprime qui la coniugazione complessa e la trasposizione rispetto a tutti gli altri (oltre al numero del canale) indici di matrice.

La matrice S è diagonale rispetto agli stati con valori determinati del momento orbitale l; indicheremo con l'indice (l) gli elementi di matrice corrispondenti. Applicando gli operatori $\hat{f}_{ii}$ e f_{fi} alla funzione (125,17), otteniamo le ampiezze dei processi elastici ed anelastici nella forma

$$f_{ii} = \frac{1}{2ik_i}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)(S_{ii}^{(l)}-1)P_l(\cos\theta),$$
$$f_{fi} = \frac{1}{2i\sqrt{k_i k_f}}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)S_{fi}^{(l)}P_l(\cos\theta). \qquad (144,9)$$

Le sezioni d'urto integrali corrispondenti sono

$$\sigma_{ii} = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \, | 1 - S_{ii}^{(l)} |^2,$$

$$\sigma_{fi} = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \, | S_{fi} |^2. \qquad (144,10)$$

La prima di queste formule coincide con la (142,3). La sezione d'urto totale delle reazioni σ_r (dal canale d'entrata i) è la somma $\sigma_r = \sum_f{}' \sigma_{fi}$ su tutti gli $f \neq i$. Data l'unitarietà della matrice S, abbiamo

$$\sum_f{}' \, | S_{fi} |^2 = 1 - | S_{ii} |^2,$$

e torniamo alla formula (142,4) per σ_r.

La simmetria del processo di diffusione rispetto all'inversione del tempo (*teorema di reciprocità*) si esprime con l'uguaglianza

$$\hat{S}_{fi} = \hat{S}_{i^* f^*}, \qquad (144,11)$$

ossia, che è lo stesso:

$$\hat{f}_{fi} = \hat{f}_{i^* f^*}. \qquad (144,12)$$

Qui i^* e f^* indicano gli stati che si distinguono dagli stati i e f per il cambiamento dei segni delle quantità di moto e delle proiezioni degli spin delle particelle[1]); essi si chiamano *stati invertiti nel tempo* rispetto agli stati i, f. Le relazioni (144,11), (144,12) generalizzano le formule (125,11), (125,12) relative alla diffusione elastica[2]).

L'uguaglianza (144,12) dà la relazione seguente per le sezioni d'urto di reazione:

$$d\sigma_{fi}/p_f^2 \, do_f = d\sigma_{i^* f^*}/p_i^2 \, do_{i^*}. \qquad (144,13)$$

Essa esprime il *principio del bilancio dettagliato.*

Come è stato indicato nel § 126, nel caso di applicabilità della teoria delle perturbazioni nell'approssimazione del primo ordine si ha, oltre al teorema di reciprocità, anche una relazione addizionale fra le ampiezze dei processi diretto e inverso (nel senso letterale della parola): $i \to f$ e $f \to i$. Questa proprietà, espressa dall'uguaglianza $f_{fi} = f_{if}^*$, vale (nella stessa approssimazione) anche per i processi anelastici. Le sezioni d'urto corrispondenti sono legate dall'uguaglianza

$$d\sigma_{fi}/p_f^2 \, do_f = d\sigma_{if}/p_i^2 \, do_i. \qquad (144,14)$$

---

[1]) Per le particelle complesse (atomo, nucleo atomico), con « spin » occorre intendere qui il momento intrinseco totale costituito sia dagli spin che dai momenti orbitali dei movimenti interni delle parti componenti.

[2]) Prescindiamo qui dal fattore — 1 che può apparire nelle collisioni di particelle dotate di spin (cfr. (140,11)). Ma è ovvio che questa circostanza non incide sulla relazione (144,13) per le sezioni d'urto.

La differenza fra le transizioni $i \to f$ e $i^* \to f^*$ scompare se si considerano le sezioni d'urto integrate su tutte le direzioni $\mathbf{p}_f$, sommate sulle direzioni di spin delle particelle finali s_{1f}, s_{2f} e mediate rispetto alle direzioni della quantità di moto $\mathbf{p}_i$ e degli spin delle particelle iniziali s_{1i}, s_{2i}. Indichiamo tale sezione d'urto con $\bar{\sigma}_{fi}$:

$$\bar{\sigma}_{fi} = \frac{1}{4\pi(2s_{1i}+1)(2s_{2i}+1)} \sum_{(m_s)} \int d\sigma_{fi}\, do_i;$$

la somma è estesa alle proiezioni degli spin di tutte le particelle; il fattore davanti al segno di somma e di integrale è dovuto al fatto che per le grandezze relative alle particelle iniziali si prende non la somma, bensí la media. Scrivendo la (144,13) nella forma

$$p_i^2\, d\sigma_{fi}\, do_{i*} = p_f^2\, d\sigma_{i*f*}\, do_{f*}$$

ed eseguendo le operazioni suddette, otteniamo la relazione cercata

$$g_i p_i^2 \bar{\sigma}_{fi} = g_f p_f^2 \sigma_{if}. \tag{144,15}$$

Indichiamo qui con g_i e g_f le grandezze

$$g_i = (2s_{1i}+1)(2s_{2i}+1), \quad g_f = (2s_{1f}+1)(2s_{2f}+1), \tag{144,16}$$

che determinano i numeri di orientazioni possibili degli spin di una coppia di particelle iniziali e di una coppia di particelle finali; questi numeri si chiamano pesi statistici degli stati i e f.

Infine, segnaliamo la proprietà seguente delle ampiezze f_{fi}. Come abbiamo visto nel paragrafo precedente, la sezione d'urto di reazione varia per $p_i \to 0$ secondo la legge $\sigma_{fi} \sim 1/p_i$ (per un decremento sufficientemente rapido a grandi distanze). Questo significa, conformemente alla formula (144,4), che f_{fi} tende a una costante per $p_i \to 0$. In virtú della simmetria (144,12), risulta che f_{fi} tende a una costante anche per $p_f \to 0$. Torneremo ancora su questa proprietà nel § 147.

§ 145. *Formule di Breit e Wigner*

Nel § 134 abbiamo introdotto il concetto di stati quasi-stazionari, come di stati aventi una vita media finita ma relativamente grande. Una vasta categoria di tali stati s'incontra nel campo delle reazioni nucleari ad energie non troppo grandi che procedono attraverso lo stadio della formazione di un *nucleo composto*[1]).

Il quadro fisico dei processi che avvengono è il seguente: la particella incidente, interagendo con i nucleoni del nucleo si « fonde » con esso, formando un sistema composto in cui l'energia portata dalla particella si distribuisce fra i numerosi nucleoni. Le energie di riso-

[1]) Il concetto di nucleo composto è dovuto a *N. Bohr* (1936).

nanza corrispondono ai livelli quasi-discreti di questo sistema composto. La vita media grande (rispetto ai periodi del moto dei nucleoni nel nucleo) degli stati quasi-stazionari è dovuta al fatto che per la maggior parte del tempo l'energia è distribuita fra le numerose particelle, cosicché ciascuna di esse ha un'energia insufficiente per vincere l'attrazione delle altre particelle e uscire dal nucleo. È relativamente raro che in una particella sia concentrata un'energia sufficientemente grande perché essa possa abbandonare il nucleo. Allora, il decadimento del nucleo composto può avvenire in diversi modi corrispondenti ai diversi canali possibili di reazione[1]).

Il carattere descritto di tali urti permette di affermare che la possibilità dei processi anelastici in questi urti non influisce sulla parte di potenziale dell'ampiezza di diffusione elastica, non legata alle proprietà del nucleo composto (vedi § 134); essi cambiano solo la grandezza della parte di risonanza dell'ampiezza di diffusione elastica. Per la stessa ragione, le ampiezze dei processi di diffusione anelastica, che procedono attraverso lo stadio della formazione di un nucleo composto, hanno un carattere puramente di risonanza. Allora, i denominatori di risonanza di tutte le ampiezze, che sono legati all'annullarsi del coefficiente dell'onda convergente per $E = E_0 - i\Gamma/2$, conservano la loro forma precedente $(E - E_0 + i\Gamma/2)$, dove Γ determina sempre la probabilità totale di decadimento (qualsiasi) di un dato stato quasi-stazionario del nucleo composto.

Insieme con la condizione di unitarietà che deve essere soddisfatta dalle ampiezze di diffusione, queste considerazioni sono sufficienti a determinarne la forma.

È comodo eseguire i calcoli in forma simmetrica, numerando tutti i canali possibili di decadimento del nucleo composto, senza prefissare quale di essi sarà il canale d'entrata per la reazione data (a, b, c, . . . sono gli indici che numerano dei canali). Inoltre, prenderemo in considerazione le ampiezze di diffusione parziali corrispondenti al valore di l che possiede lo stato quasi-stazionario dato[2]). In accordo con quanto detto sopra, cercheremo queste ampiezze nella forma

$$f_{ab}^{(l)} = \frac{1}{2ik_a}\left(e^{2i\delta_a} - 1\right)\delta_{ab} - \frac{1}{2\sqrt{k_a k_b}}\, e^{i(\delta_a+\delta_b)}\, \frac{\Gamma M_{ab}}{E - E_0 + \frac{1}{2}i\Gamma} \qquad (145,1)$$

(per semplificare la scrittura, abbiamo omesso l'indice l delle costanti δ_a e M_{ab}). Il primo termine è presente solo per $a = b$; questa è

[1]) Nel numero dei processi in competizione entra anche la cattura radiativa della particella incidente, in cui il nucleo composto eccitato passa al suo stato fondamentale emettendo un quanto γ. Anche questo processo è « lento », essendo relativamente piccola la probabilità della transizione radiativa.

[2]) Prescindiamo in un primo momento dall'influenza degli spin delle particelle partecipanti al processo, che complica le cose.

l'ampiezza di diffusione elastica di potenziale nel canale a (le costanti δ_a coincidono con le fasi $\delta_l^{(0)}$ che figurano nella formula (134,12)). Il secondo termine nella (145,1) corrisponde ai processi di risonanza. La forma del coefficiente del fattore di risonanza in questo termine è scelta in modo da semplificare il risultato dell'applicazione della condizione di unitarietà (vedi piú avanti).

Poiché stiamo considerando la diffusione per un valore dato del modulo del momento orbitale, cioè di una grandezza che non cambia segno nell'inversione del tempo, il teorema di reciprocità (simmetria rispetto all'inversione del tempo) si esprime semplicemente con la simmetria delle ampiezze $f_{ab}^{(l)}$ rispetto agli indici a, b. Ne segue che anche i coefficienti M_{ab} ($M_{ab} = M_{ba}$) devono essere simmetrici.

Le condizioni di unitarietà per le ampiezze $f_{ab}^{(l)}$ sono:

$$\operatorname{Im} f_{ab}^{(l)} = \sum_c k_c f_{ac}^{(l)} f_{bc}^{(l)*} \tag{145,2}$$

(cfr. (144,8)). Sostituendovi le espressioni (145,1), dopo un calcolo semplice otteniamo

$$\frac{M_{ab}^*}{E-E_0-\frac{1}{2}i\Gamma} - \frac{M_{ab}}{E-E_0+\frac{1}{2}i\Gamma} = \frac{i\Gamma \sum_c M_{ac}M_{bc}^*}{(E-E_0)^2+\frac{1}{4}\Gamma^2}.$$

Perché questa uguaglianza sia soddisfatta identicamente per un'energia arbitraria E, prima di tutto deve essere $M_{ab} = M_{ab}^*$, ossia le grandezze M_{ab} devono essere reali. Dopo di che troviamo la relazione seguente

$$M_{ab} = \sum_c M_{ac}M_{bc}, \tag{145,3}$$

cioè la matrice dei coefficienti M_{ab} coincide con il suo quadrato.

Con una trasformazione lineare ortogonale appropriata $\hat{U}$ la matrice reale simmetrica M_{ab} può essere ridotta a forma diagonale. Iudicando con $M^{(\alpha)}$ gli elementi diagonali della matrice (autovalori), scriviamo questa trasformazione come segue

$$\sum_{a,\,b} U_{\alpha a}U_{\beta b}M_{ab} = M^{(\alpha)}\delta_{\alpha\beta},$$

dove i coefficienti della trasformazione soddisfano le relazioni di ortogonalità

$$\sum_c U_{\alpha c}U_{\beta c} = \delta_{\alpha\beta}. \tag{145,4}$$

Viceversa,

$$M_{ab} = \sum_\alpha U_{\alpha a}U_{\alpha b}M^{(\alpha)}. \tag{145,5}$$

Le relazioni (145,3) conducono per gli autovalori $M^{(\alpha)}$ alle condizioni $M^{(\alpha)} = (M^{(\alpha)})^2$, da cui segue che questi valori non possono essere altro che 0 o 1. Se uno solo fra tutti gli $M^{(\alpha)}$ è non nullo (sia $M^{(1)} = 1$), allora dalla (145,5) si ottiene

$$M_{ab} = U_{1a} U_{1b}, \tag{145,6}$$

ossia tutti gli elementi di matrice M_{ab} si esprimono con un insieme di grandezze U_{1a} ($a = 1, 2, \ldots$). Se sono diversi da zero piú $M^{(\alpha)}$, gli elementi di matrice M_{ab} sono rappresentati dalle somme di termini che si esprimono con diversi insiemi U_{1a}, U_{2a}, . . . di grandezze legate tra loro solo dalle relazioni di ortogonalità, e per il resto indipendenti. Un tale caso corrisponderebbe a una degenerazione accidentale in cui piú stati quasi-stazionari distinti del nucleo composto corrispondono ad uno stesso livello energetico quasi-discreto[1]). Scartando questi casi privi di interesse, considerando cioè i livelli non degeneri, arriviamo quindi alla conclusione che gli elementi della matrice M_{ab} rappresentano dei prodotti di grandezze ciascuna delle quali dipende dall'indice di un solo canale.

Introducendo la notazione

$$|U_{1a}| = \sqrt{\frac{\Gamma_a}{\Gamma}},$$

riscriviamo la formula (145,6) come segue

$$M_{ab} = \pm \frac{\sqrt{\Gamma_a \Gamma_b}}{\Gamma} \tag{145,7}$$

(il segno di M_{ab} dipende dai segni di U_{1a} e U_{1b} e resta indeterminato). In virtú dell'uguaglianza $\sum U_{1c} U_{1c} = 1$, le grandezze Γ_a cosí introdotte soddisfano la relazione

$$\sum_a \Gamma_a = \Gamma. \tag{145,8}$$

Queste grandezze si chiamano *larghezze parziali* dei diversi canali. Le formule (145,1), (145,7), (145,8) stabiliscono la forma generale cercata delle ampiezze di diffusione.

Riscriviamo ora le formule definitive attribuendo a uno dei canali la funzione di canale d'entrata[2]). Indichiamo con Γ_e la larghezza parziale di questo canale (*larghezza elastica*), e con Γ_{r_1}, Γ_{r_2}, . . . le larghezze corrispondenti alle diverse reazioni.

---

[1]) Questo si vede in modo particolarmente chiaro nel caso in cui tutti gli $M^{(\alpha)}$ sono uguali a uno. Dalle (145,4), (145,5) segue allora che anche $M_{ab} = \delta_{ab}$, cioè che le transizioni fra i diversi canali mancano. In altre parole, questo caso corrisponderebbe a piú stati quasi-discreti indipendenti ciascuno dei quali è realizzato durante la diffusione elastica in uno dei canali.

[2]) Queste formule sono state originariamente ottenute da *G. Breit* e *E. Wigner* (1936).

L'ampiezza totale di diffusione elastica è

$$f_e(\theta) = f^{(0)}(\theta) - \frac{2l+1}{2k} \frac{\Gamma_0}{E - E_0 + \frac{1}{2} i\Gamma} e^{2i\delta_l^{(0)}} P_l(\cos\theta), \qquad (145,9)$$

dove **k** è il vettore d'onda della particella incidente, e $f^{(0)}$ l'ampiezza della diffusione di potenziale. Questa formula differisce dall'espressione (134,12) per la sostituzione di Γ nel numeratore del termine di risonanza con una grandezza minore Γ_e.

Le ampiezze dei processi anelastici hanno, come è stato già indicato, un carattere puramente di risonanza. Le sezioni d'urto differenziali sono

$$d\sigma_{r_a} = \frac{(2l+1)^2}{4k^2} \frac{\Gamma_e \Gamma_{r_a}}{(E - E_0)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2} [P_l(\cos\theta)]^2, \qquad (145,10)$$

e le sezioni d'urto integrali:

$$\sigma_{r_a} = (2l+1) \frac{\pi}{k^2} \frac{\Gamma_e \Gamma_{r_a}}{(E - E_0)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2}. \qquad (145,11)$$

La sezione d'urto totale di tutti i processi anelastici possibili è

$$\sigma_r = (2l+1) \frac{\pi}{k^2} \frac{\Gamma_e \Gamma_r}{(E - E_0)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2}, \qquad (145,12)$$

dove $\Gamma_r = \Gamma - \Gamma_e$ è la « larghezza anelastica » totale del livello.

Ha interesse anche il valore della sezione d'urto di reazione integrato nella regione delle energie vicine al valore di risonanza $E = E_0$. Poiché σ_r decresce rapidamente quando ci allontana dalla risonanza, l'integrazione in $E - E_0$ può essere estesa da $-\infty$ a ∞, e si ottiene

$$\int \sigma_r \, dE = (2l+1) \frac{2\pi^2}{k^2} \frac{\Gamma_e \Gamma_r}{\Gamma}. \qquad (145,13)$$

Nella diffusione di neutroni lenti (la lunghezza d'onda è grande rispetto alle dimensioni del nucleo) ha importanza solo la diffusione s, e l'ampiezza della diffusione di potenziale si riduce a una costante reale $-\alpha$. In luogo della (134,14), abbiamo ora

$$f_e = -\alpha - \frac{\Gamma_e}{2k\left(E - E_0 + \frac{1}{2} i\Gamma\right)}. \qquad (145,14)$$

La sezione totale di diffusione elastica è

$$\sigma_e = 4\pi\alpha^2 + \frac{\pi}{k^2} \frac{\Gamma_e^2 + 4\alpha k \Gamma_e (E - E_0)}{(E - E_0)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2}. \qquad (145,15)$$

Il termine $4\pi a^2$ si può chiamare sezione della diffusione di potenziale. Si vede che nella regione di risonanza si ha un'interferenza fra la diffusione di potenziale e quella di risonanza. Soltanto nelle immediate vicinanze del livello ($E - E_0 \sim \Gamma$) è possibile trascurare l'ampiezza a (ricordiamo che $|ak| \ll 1$), e allora la formula per la sezione di diffusione elastica di neutroni lenti si scrive come segue

$$\sigma_e = \frac{\pi}{k^2} \frac{\Gamma_e^2}{(E-E_0)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2}. \tag{145.16}$$

Allora, la sezione totale di diffusione elastica e di diffusione anelastica è uguale a

$$\sigma_t = \sigma_e + \sigma_r = \frac{\pi}{k^2} \frac{\Gamma_e \Gamma}{(E-E_0)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2}. \tag{145,17}$$

Nelle condizioni in cui si può trascurare la diffusione di potenziale, le sezioni σ_e, σ_{r_a} si possono rappresentare nella forma

$$\sigma_e = \sigma_t \frac{\Gamma_e}{\Gamma}, \quad \sigma_{r_a} = \sigma_t \frac{\Gamma_{r_a}}{\Gamma}.$$

La grandezza σ_t (la somma delle sezioni di tutti i processi di risonanza possibili) si può allora considerare come la sezione d'urto della formazione del nucleo composto. Per quanto concerne le sezioni d'urto dei diversi processi elastici ed anelastici, esse si ottengono moltiplicando σ_t per le probabilità relative di questo o quel decadimento del nucleo composto, date dal rapporto delle larghezze parziali corrispondenti alla larghezza totale del livello. La possibilità di una tale rappresentazione delle sezioni d'urto è una conseguenza della fattorizzazione (scomposizione in fattori) dei coefficienti M_{ab} nei numeratori delle ampiezze di diffusione. Essa corrisponde all'immagine fisica del processo d'urto come di un processo che avviene in due tappe: formazione del nucleo composto in uno stato quasi-stazionario determinato e successivo decadimento secondo uno dei canali[1]).

Come è stato già rilevato nel § 134, il dominio dell'applicabilità delle formule considerate è limitato solo dalla richiesta che la differenza $|E - E_0|$ sia piccola rispetto alla distanza D fra i livelli

[1]) Abbiamo effettuato sopra tutti i calcoli tenendo conto delle reazioni della forma $a + X = b + Y$, nel corso delle quali due particelle iniziali (nucleo + + particella incidente) danno di nuovo origine a due particelle. Questa ipotesi non ha però un valore fondamentale, come è chiaro dal carattere fisico dei risultati ottenuti. Le formule del tipo (145,11) per le sezioni d'urto integrali sono valide anche per le reazioni in cui dal nucleo escono piú particelle.

quasi-discreti contigui del nucleo composto (con lo stesso momento angolare). Nello stesso paragrafo si è anche mostrato che, in tale forma, queste formule escludono il passaggio al limite $E \to 0$, problema che si pone quando il valore $E = 0$ appartiene alla regione di risonanza. In questo caso, le formule vanno modificate sostituendo l'energia E_0 con una certa costante ad essa legata ε_0 e la larghezza elastica Γ_e con $\gamma_e \sqrt{E}$; quanto alla larghezza anelastica Γ_r, essa deve essere considerata, come precedentemente, costante (*H. A. Bethe, G. Placzek*, 1937)[1]). Come risultato di questa sostituzione, la sezione anelastica (145,12) cresce per $E \to 0$ come $1/\sqrt{E}$ in accordo con la teoria generale della diffusione anelastica di particelle lente (§ 143).

Se si tiene conto degli spin delle particelle collidenti, ciò porta, nel caso generale, a formule piuttosto ingombranti. Limitiamoci al caso semplice ma importante della diffusione di neutroni lenti, quando alla diffusione partecipano soltanto i momenti orbitali $l = 0$. Lo spin del nucleo composto si ottiene allora sommando lo spin i del nucleo bersaglio con lo spin $s = 1/2$ del neutrone, cioè può avere i valori $j = i \pm 1/2$ (si suppone $i \neq 0$; in caso contrario, le formule non subiscono alcuna modifica). Ogni livello quasi-discreto del nucleo composto corrisponde a un valore determinato di j. Quindi la sezione d'urto di reazione si ottiene moltiplicando l'espressione (145,12) (con $l = 0$) per la probabilità $g(j)$ che un sistema nucleo + neutrone abbia il valore richiesto di j, quello per cui si ha un livello di risonanza.

Supporremo che gli spin dei neutroni e dei nuclei bersaglio siano orientati a caso. Ci sono in tutto $(2i + 1)(2s + 1) = 2(2i + 1)$ orientazioni possibili della coppia di spin i e s. Di queste $(2j + 1)$ orientazioni corrispondono a un dato valore del momento totale j. Ritenendo tutte le orientazioni equiprobabili, troviamo che la probabilità del dato valore di j è

$$g(j) = \frac{2j+1}{2(2i+1)}. \tag{145,18}$$

La formula per la sezione di diffusione elastica deve essere modificata in modo analogo. Occorre tener conto allora che alla diffusione di potenziale partecipano i due valori di j. Quindi il fattore $g(j)$ (con j corrispondente al livello di risonanza) deve essere introdotto nel secondo termine della (145,15), e il termine $4\pi a^2$ va sostituito con la somma $\sum_j g(j) \cdot 4\pi a^{(j)2}$.

---

[1]) È essenziale che per i processi anelastici possibili a piccole energie (la cattura radiativa, per esempio) il valore $E = 0$ non è un valore di soglia. Per le larghezze parziali Γ_{r_a} a energie vicine alla soglia della reazione data, occorrerebbe una sostituzione analoga a quella per Γ_e; sotto questa soglia la reazione non ha luogo.

Il fatto che le reazioni di risonanza attraversano lo stadio della formazione del nucleo composto in uno stato quasi-stazionario determinato, consente di fare alcune considerazioni generali sulla distribuzione angolare dei prodotti di queste reazioni. Ogni stato quasi-stazionario possiede, oltre ad altre caratteristiche, una parità determinata. La stessa parità avrà quindi anche il sistema di particelle $(b + Y)$ che si formano nel decadimento del nucleo composto. Questo significa che la funzione d'onda di questo sistema e, di conseguenza, anche le ampiezze delle reazioni, nell'inversione del sistema di coordinate, possono soltanto essere moltiplicate per ± 1; quanto ai quadrati delle ampiezze, cioè le sezioni d'urto, essi restano quindi invariati in questo caso. L'inversione delle coordinate significa (nel sistema del baricentro delle particelle) la sostituzione $\theta \to \pi - \theta$, $\varphi \to \pi + \varphi$ per l'angolo polare e l'azimut che determinano la direzione della diffusione. La distribuzione angolare dei prodotti della reazione deve quindi essere invariante rispetto a questa sostituzione. In particolare, dopo la media rispetto alle direzioni di spin delle particelle partecipanti alla reazione, la sezione d'urto dipende solo dall'angolo di diffusione θ. La distribuzione relativamente a questo angolo deve essere simmetrica rispetto alla sostituzione $\theta \to \pi - \theta$, cioè la distribuzione angolare (nel sistema del baricentro) è simmetrica rispetto a un piano normale alla direzione delle particelle collidenti[1]).

In conseguenza del grande numero di livelli molto ravvicinati del nucleo composto, la variazione energetica delle sezioni d'urto dei diversi processi di diffusione è molto complessa. Questa complessità rende, in particolare, difficile la rivelazione di variazioni sistematiche nelle proprietà delle sezioni d'urto nel passare da alcuni nuclei ad altri. Di conseguenza è opportuno, omettendo i dettagli della struttura di risonanza, considerare la variazione delle sezioni d'urto mediate su intervalli energetici grandi rispetto alla distanza fra i livelli. In questo modo rinunciamo anche a distinguere diversi tipi di processi anelastici, limitandoci a suddividere tutta la diffusione — nel senso indicato sotto — in « elastica » e « anelastica »[2]).

Per precisare il senso delle mediazioni eseguite, prescindiamo di nuovo dalle complicazioni dovute agli spin e consideriamo le sezioni di diffusione parziali con $l = 0$.

Conformemente alle formule (142,7),

$$\sigma_e = \frac{\pi}{k^2} |S - 1|^2, \quad \sigma_r = \frac{\pi}{k^2} (1 - |S|^2), \quad \sigma_t = \frac{\pi}{k^2} 2 (1 - \mathrm{Re}\, S), \quad (145,19)$$

---

[1]) Per le particelle senza spin la sezione d'urto differenziale di reazione sarebbe semplicemente proporzionale a $[P_l (\cos \theta)]^2$, e la simmetria detta è evidente.

[2]) Il procedimento della media esposto piú avanti (per passare al cosiddetto modello ottico di diffusione nucleare) è stato proposto da *V. F. Weisskopf*, *C. E. Porter*, *H. Feshbach* (1954).

le sezioni di diffusioni elastica e anelastica, e con esse anche la sezione d'urto totale, si esprimono con la stessa grandezza S (per brevità, omettiamo gli indici (0). Mediando relativamente all'intervallo energetico, la sezione d'urto totale, dipendente linearmente da S, si esprime in funzione del valore medio di S come segue

$$\bar{\sigma}_t = \frac{\pi}{k^2} 2 (1 - \mathrm{Re}\,\bar{S}) \tag{145,20}$$

(lasciamo inalterato nella media il fattore lentamente variabile k^{-2}). Introduciamo invece nella media come sezione d'urto « elastica » la grandezza

$$\bar{\sigma}_e^{opt} = \frac{\pi}{k^2} |\bar{S} - 1|^2, \tag{145,21}$$

non coincidente, in generale, con il valore medio $\bar{\sigma}_r$. In altre parole, definiamo la diffusione elastica prendendo preliminarmente la media dell'ampiezza nell'onda divergente Se^{ikr}/r. Con tale definizione, la diffusione elastica di un pacchetto d'onda ne lascia inalterata la forma; si può dire che la sezione (145,21) si riferisce alla parte « coerente » della diffusione. Questo vuol dire che dalla diffusione elastica è stata esclusa quella sua parte che avviene attraverso lo stadio della formazione del nucleo composto: nella comparsa di un nucleo composto con vita media lunga seguita dal suo decadimento, le caratteristiche del pacchetto d'onda incidente, naturalmente, si perdono. La sezione d'urto « anelastica » nel modello mediato si determina ora in modo naturale come la differenza $\bar{\sigma}_a^{opt} = \bar{\sigma}_t - \bar{\sigma}_e^{opt}$, cioè

$$\bar{\sigma}_a^{opt} = \frac{\pi}{k^2} (1 - |\bar{S}|^2). \tag{145,22}$$

In tal modo, sono inclusi qui non soltanto i diversi processi anelastici, ma anche la parte della diffusione elastica che avviene con formazione di un nucleo composto intermedio.

È facile vedere che la suddetta interpretazione riflette fedelmente la situazione che si presenta nei casi limite, e possiede quindi un carattere di interpolazione ragionevole.

Nella regione delle basse energie in cui abbiamo a che fare con risonanze ben separate ($\Gamma \ll D$), nelle vicinanze di ogni livello S è data dalla formula

$$S = \left(1 - \frac{i\Gamma_e}{E - E_0 + \frac{1}{2} i\Gamma}\right) \exp(2i\delta^{(0)}).$$

Mediando questa espressione, otteniamo

$$\bar{S} = \left(1 - \frac{\pi\bar{\Gamma}_e}{D}\right) \exp(2i\delta^{(0)}), \tag{145,23}$$

dove Γ_e e D sono, rispettivamente, la larghezza elastica media (relativamente ai livelli contenuti nell'intervallo di energie dato) e la distanza media fra i livelli; la funzione lentamente variabile $\delta^{(0)}(E)$ si può ritenere costante nella media. Ne deduciamo

$$\bar{\sigma}_a^{opt} = \frac{\pi}{k^2}\frac{2\pi\bar{\Gamma}_e}{D}, \tag{145,24}$$

dove sono omessi i piccoli termini $\sim(\Gamma/D)$[1]. Questa espressione coincide effettivamente con il valore medio della sezione (145,17) corrispondente, come è stato rilevato, alla formazione del nucleo composto.

A misura che l'energia di eccitazione del nucleo composto cresce, le distanze fra i suoi livelli diminuiscono, e le probabilità di decadimento (e quindi anche le larghezze totali dei livelli) aumentano, cosicché i livelli cominciano a sovrapporsi (allora il concetto stesso di livelli quasi-discreti perde in grande misura il suo senso). Ne risulta che le irregolarità dell'andamento della funzione $S(E)$ si livellano fra di loro, cosicché la differenza fra la funzione esatta e la funzione media diventa piccola, e la sezione d'urto (145,22) coincide quindi con σ_r della (145,19). Questo è in accordo con il fatto che a grandi energie il decadimento del nucleo composto attraverso il canale d'entrata non ha nessuna importanza rispetto ai numerosi altri modi di decadimento possibili per tali energie; in questa regione tutti i processi accompagnati dalla formazione di un nucleo composto si possono quindi ritenere anelastici.

Cosí, nel modello mediato la diffusione è ancora determinata da una sola grandezza ($\bar{S}$), che è ora una funzione regolare dell'energia. Per calcolare questa funzione nel cosiddetto *modello ottico*, le proprietà di diffusione del nucleo vanno approssimate con un campo di forze con potenziale complesso. In seguito all'esistenza di una parte immaginaria nel potenziale ha luogo, oltre alla diffusione elastica, anche un assorbimento di particelle. Questo assorbimento, la cui sezione è data dall'espressione (145,22) si identifica precisamente con la diffusione «.anelastica» nella rappresentazione media.

§ 146. *Interazione nello stato finale delle reazioni*

L'interazione delle particelle che si formano in seguito a qualche reazione può avere un'influenza importante sulla loro distribuzione energetica ed angolare. È naturale che questa influenza deve essere particolarmente sensibile nei casi in cui la velocità relativa delle

[1]) Dello stesso ordine di grandezza sarebbero anche i termini che apparirebbero se si tenesse conto, nella regione attorno a un livello, dell'influenza degli altri livelli.

particelle interagenti è piccola. Con un tale fenomeno abbiamo a che fare, per esempio, nelle reazioni nucleari accompagnate dall'emissione di due o piú nucleoni: l'effetto è legato alle forze nucleari agenti fra i nucleoni liberi[1]).

Sia $\mathbf{p}_0$ la quantità di moto del centro di inerzia di una coppia di nucleoni emessi, e $\mathbf{p}$ la quantità del loro moto relativo. Partiamo dall'ipotesi che $p \ll p_0$ e quindi l'energia relativa $E = p^2/m$ (m è la massa del nucleone) e piccola rispetto all'energia del moto del centro di inerzia $E_0 = p_0^2/4m$. Supponiamo, nello stesso tempo, che l'energia E_0 sia grande rispetto all'energia del livello (reale o virtuale) che il sistema di due nucleoni possiede. In altre parole, solo il moto relativo dei nucleoni è supposto « lento », mentre essi stessi sono « veloci ».

La probabilità della reazione è proporzionale al quadrato del modulo della funzione d'onda delle particelle formantesi quando esse si trovano nella « zona di reazione », cioè a distanze l'una dall'altra dell'ordine del raggio d'azione a delle forze nucleari (cfr. considerazioni analoghe nel § 143 relative alle particelle iniziali). Nel caso considerato il nostro scopo è di determinare la dipendenza della probabilità di reazione solo dalle caratteristiche del moto relativo di una coppia di nucleoni. È sufficiente quindi considerare solo la funzione d'onda $\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ di questo moto, cosicché la probabilità della formazione di una coppia di nucleoni con quantità di moto relativa nell'intervallo d^3p è

$$dw = \text{costante} \cdot |\psi_p(a)|^2 d^3p. \qquad (146,1)$$

Come è stato mostrato nel § 136, per trovare la probabilità che nella diffusione il sistema passi in uno stato con una determinata direzione del moto, occorre prendere come funzioni d'onda dello stato finale le funzioni $\psi_{\mathbf{p}}^{(-)}$ contenenti (all'infinito), oltre a un'onda piana, solo un'onda convergente; queste funzioni devono essere normalizzate sulla funzione δ della quantità di moto. D'altra parte, le funzioni $\psi_{\mathbf{p}}^{(-)}$ si ottengono direttamente (con la coniugazione complessa e cambiamento del segno di $\mathbf{p}$) dalle funzioni $\psi_{\mathbf{p}}^{(+)}$ contenenti all'infinito onde sferiche divergenti, cioè corrispondenti al problema della diffusione reciproca di due particelle. Sostituendo nella (146,1), questa differenza diventa inessenziale, cosicché si possono intendere con $\psi_{\mathbf{p}}$ nella (146,1) le funzioni $\psi_{\mathbf{p}}^{(+)}$, e il problema si riduce cosí a quello, già studiato, della diffusione di risonanza di particelle lente.

Benché la vera forma della funzione $\psi_{\mathbf{p}}$ nella regione $r \sim a$ sia ignota, per determinare la dipendenza della probabilità dall'energia E, è sufficiente considerare questa funzione a distanze $r \gtrsim 1/k \gg a$ (dove $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$; si suppone che $ak \ll 1$) prolungandola poi, in ordine

---

[1]) I risultati che seguono sono stati ottenuti da *A. B. Migdal* (1950) e, indipendentemente, da *K. M. Watson* (1952).

di grandezza, fino a distanze $r \sim a$[1]). Allora, il contributo essenziale alla ψ è dato dall'onda sferica (contenente il fattore $1/r$). Questa onda rappresenta un insieme di onde parziali con diversi valori di l, le cui ampiezze sono le corrispondenti ampiezze di diffusione. Per la determinazione del quadrato $|\psi_p(a)|^2$, è sufficiente allora limitarsi all'onda s, in quanto a piccole energie le ampiezze di diffusione con $l \neq 0$ sono relativamente piccole. Conformemente alla formula (133,7), abbiamo cosí

$$\psi_p \sim \frac{1}{\varkappa + ik} \frac{e^{ikr}}{r}, \tag{146,2}$$

dove $\varkappa = \sqrt{m\,|\,\varepsilon\,|}/\hbar$, ed ε è l'energia dello stato legato (o virtuale) del sistema di due nucleoni[2]). Sostituendo questa espressione nella (146,1), otteniamo

$$dw_p = \text{costante} \frac{d^2p}{E + |\,\varepsilon\,|}. \tag{146,3}$$

Cosí, la distribuzione secondo le direzioni della quantità di moto (nel sistema del centro di inerzia dei due nucleoni) è isotropa. Quanto alla distribuzione secondo le energie del movimiento relativo, essa è data dalla formula

$$dw_E = \text{costante} \cdot \frac{\sqrt{E}\, dE}{E + |\,\varepsilon\,|}. \tag{146,4}$$

Vediamo che l'interazione fra i nucleoni comporta la comparsa nella regione delle piccole E di un massimo nella distribuzione (per $E \sim |\,\varepsilon\,|$)[3]).

A valori piccoli della quantità del moto relativo ($p \ll p_0$) corrispondono nel sistema di laboratorio di coordinate angoli θ piccoli fra le quantità di moto dei due nucleoni. Quindi, alla presenza del massimo nella distribuzione secondo E corrisponde nel sistema di laboratorio una correlazione angolare fra le direzioni di emissione

---

[1]) La legittimità di questo procedimento è legata al fatto che nella regione $r \ll 1/k$ si può trascurare l'energia E nell'equazione di Schrödinger che determina la funzione ψ_p. Quindi la dipendenza della funzione ψ da E in questa regione è completamente determinata dalla sua «saldatura» con la funzione nella regione $r \sim 1/k$.

[2]) Abbiamo presente qui una coppia np con spin paralleli o antiparalleli, oppure una coppia nn con spin antiparalleli. Nel caso di una coppia pp la situazione si complica a causa della repulsione coulombiana; questo caso va considerato partendo dalla teoria esposta nel § 138.

[3]) A rigore, possono dipendere da E (attraverso le altre parti della funzione d'onda di tutto il sistema dei prodotti della reazione) anche i coefficienti costanti nelle formule (146,3), (146,4). Ma questa dipendenza è debole: come funzione di E, questo coefficiente varia sensibilmente solo nell'arco di tutto l'intervallo delle energie ($\sim E_0$) che può acquistare una coppia di nucleoni nella reazione considerata. Quindi per la distribuzione nella regione $E \ll E_0$ si può trascurare questa dipendenza rispetto alla forte dipendenza caratterizzata dalla formula (146,4).

dei nucleoni che si manifesta in un aumento della probabilità dei valori piccoli di θ.

Siano $\mathbf{p}_1$ e $\mathbf{p}_2$ le quantità di moto dei nucleoni nel sistema di laboratorio. Allora

$$\mathbf{p}_0 = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2, \quad \mathbf{p} = \frac{1}{2}(\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1)$$

(ricordiamo che la massa ridotta di due particelle identiche è $m/2$). Moltiplicando vettorialmente queste due uguaglianze, otteniamo $[\mathbf{p}_0\mathbf{p}] = [\mathbf{p}_1\mathbf{p}_2]$; per $p \ll p_0$, ne deduciamo

$$p_0 p_\perp = p_1 p_2 \operatorname{sen}\theta \approx \frac{p_0^2}{4}\theta,$$

ossia $\theta = 4p_\perp/p_0$, dove $p_\perp$ è la componente trasversale (rispetto alla direzione $\mathbf{p}_0$) del vettore $\mathbf{p}$, e θ l'angolo piccolo fra le direzioni $\mathbf{p}_1$ e $\mathbf{p}_2$. Riscrivendo la formula (146,3) nella forma

$$dw_{\mathbf{p}} = \text{costante}\,\frac{2\pi p_\perp\, dp_\perp\, dp_{\|}}{\frac{1}{m}(p_\perp^2 + p_{\|}^2) + |\varepsilon|}$$

e integrando in $dp_{\|}$, troviamo la distribuzione delle probabilità rispetto all'angolo θ. Poiché l'integrale converge rapidamente, si può estendere l'integrazione alla regione da $-\infty$ a ∞, e otteniamo infine

$$dw_\theta = \text{costante}\cdot\frac{\theta\, d\theta}{\sqrt{\theta^2 + \frac{4|\varepsilon|}{E_0}}}. \tag{146,5}$$

La distribuzione angolare riferita all'elemento di angolo solido $do \approx 2\pi\theta\, d\theta$ ha un massimo per $\theta \sim \sqrt{|\varepsilon|/E_0}$.

§ 147. *Comportamento delle sezioni vicino alla soglia di reazione*

Se la somma delle energie interne dei prodotti di una reazione è superiore alla somma corrispondente delle particelle iniziali, la reazione ha *una soglia*: essa può aver luogo solo se l'energia cinetica E delle particelle collidenti (nel sistema del centro di inerzia) supera un certo valore di soglia E_s. Consideriamo il carattere della dipendenza energetica della sezione della reazione vicino alla sua soglia. Supporremo allora che in seguito alla reazione si formino di nuovo in tutto due particelle (reazione del tipo $A + B = A' + B'$).

Vicino alla soglia la velocità relativa v' delle particelle prodotte è piccola. Tale reazione è l'inverso di una reazione in cui la velocità delle particelle collidenti è piccola. La dipendenza della sua sezione d'urto da v' può quindi essere trovata facilmente mediante il prin-

cipio del bilancio dettagliato (144,13) a partire dalla dipendenza energetica della reazione conosciuta per la quale v' è la velocità nel canale d'entrata (§ 143). In una vasta categoria di reazioni, quando non c'è interazione coulombiana fra le particelle A' e B' (tali sono, per esempio, le reazioni nucleari con formazione di un neutrone lento), troviamo cosí che la sezione d'urto di reazione è proporzionale a v'^2 $(1/v')$, cioè[1])

$$\sigma_r \backsim v'. \tag{147,1}$$

Troviamo cosí anche la dipendenza della sezione d'urto dall'energia delle particelle collidenti: la velocità v', e con essa anche la sezione d'urto di reazione, è proporzionale alla radice della differenza $E - E_s$

$$\sigma_r = A\sqrt{E - E_s}. \tag{147,2}$$

Le ampiezze di diffusione nei vari canali sono legate fra di loro dalle relazioni di unitarietà. Grazie a questo legame, la scoperta di un nuovo canale comporta la comparsa di determinate singolarità nelle dipendenze energetiche delle sezioni d'urto di altri processi, compresa la diffusione elastica (*E. Wigner*, 1948; *A. I. Baz*, 1957; *G. Breit*, 1957). Per chiarire la natura e il carattere di questo fenomeno, consideriamo il caso piú semplice in cui sotto la soglia della reazione è possibile solo la diffusione elastica.

In prossimità della soglia le particelle A' e B' si formano in uno stato con momento orbitale $l = 0$ (a ciò corrisponde precisamente la legge (147,2)). Se le particelle partecipanti alla reazione non hanno spin, il momento orbitale si conserva, e, di conseguenza, il sistema di particelle $A + B$ si trova pure nello stato s. Conformemente alla (142,7), la sezione d'urto parziale di reazione per $l = 0$ è legata all'elemento della matrice S, corrispondente alla diffusione elastica, dalla formula

$$\sigma_r^{(0)} = \frac{\pi}{k^2}(1 - |S_0|^2), \tag{147,3}$$

dove **k** è il vettore d'onda delle particelle collidenti. Uguagliando la (147,2) e la (147,3), troviamo che sopra la soglia di reazione, vicino ad essa, il modulo $|S_0|$ è uguale, fino a termini dell'ordine $\sqrt{E - E_s}$, a

$$|S_0| = 1 - \frac{k_s^2}{2\pi} A\sqrt{E - E_s}, \quad E > E_s, \tag{147,4}$$

dove $k = \sqrt{2mE_s}/\hbar$ (m è la massa ridotta delle particelle A e B). Nella regione sotto la soglia esiste solo la diffusione elastica, cosicché

$$|S_0| = 1, \quad E < E_s. \tag{147,5}$$

[1]) La costanza del limite al quale tende l'ampiezza f_{fi} per $p_f \to 0$ (cfr. fine del § 144), corrisponde precisamente a questo risultato: la sezione d'urto (144,4) è proporzionale a p_f.

Ma l'ampiezza di diffusione, e con essa S_0 devono essere funzioni analitiche in tutta la regione di variabilità dell'energia. Una tale funzione, che assume i valori (147,4) e (147,5) sopra e sotto la soglia, è data, con la stessa precisione, dalla formula

$$S_0 = e^{2i\delta_0}\left(1 - \frac{k_s^2}{2\pi} A \sqrt{E - E_s}\right), \quad (147,6)$$

dove δ_0 è una costante (per $E < E_s$ la radice $\sqrt{E - E_s}$ diventa immaginaria, e il modulo dell'espressione fra parentesi si differenzia dall'unità solo di una grandezza infinitesima di ordine superiore).

La diffusione anelastica manca per tutti gli $l \neq 0$, cosicché

$$S_l = e^{2i\delta_l}, \quad l \neq 0, \quad (147,7)$$

vicino alla soglia le fasi δ_l devono essere poste uguali al loro valore per $E = E_s$[1]).

Sostituendo i valori ottenuti di S_l nella formula (142,2), troviamo l'espressione seguente per l'ampiezza di diffusione in prossimità della soglia di reazione:

$$f(\theta, E) = f_s(\theta) - \frac{k_s}{4\pi i} A \sqrt{E - E_s}\, e^{2i\delta_0}, \quad (147,8)$$

dove $f_s(\theta)$ è l'ampiezza di diffusione per $E = E_s$. Da cui la sezione differenziale di diffusione è

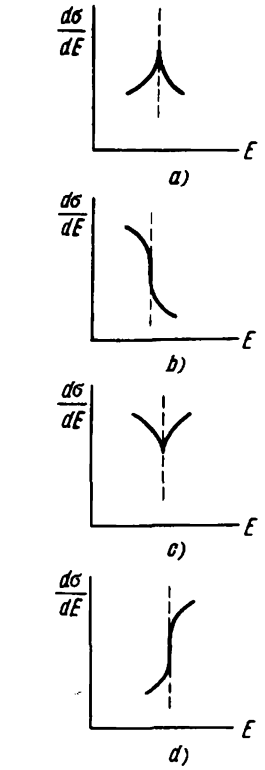


Fig. 50

$$\frac{d\sigma}{do} = |f_s(\theta)|^2 + \frac{k_s}{2\pi} A \sqrt{E - E_s}\, \mathrm{Im}\{f_s(\theta) e^{-2i\delta_0}\} \quad \text{per } E > E_s,$$

$$\frac{d\sigma}{do} = |f_s(\theta)|^2 - \frac{k_s}{2\pi} A \sqrt{E - E_s}\, \mathrm{Re}\{f_s(\theta) e^{-2i\delta_0}\} \quad \text{per } E < E_s.$$

Rappresentando l'ampiezza f_s nella forma $|f_s|\, e^{i\alpha\,\theta)}$, scriviamo finalmente questo risultato nella forma

$$\frac{d\sigma}{do} = |f_s(\theta)|^2 - \frac{k_s}{2\pi} A\, |f_s(\theta)| \sqrt{|E - E_s|} \times$$

$$\times \begin{cases} \mathrm{sen}\,(2\delta_0 - \alpha), & E > E_s, \\ \cos(2\delta_0 - \alpha), & E < E_s. \end{cases} \quad (147,9)$$

---

[1]) Poiché le funzioni $\delta_l(E)$ sono reali sia per $E > E_s$ che per $E < E_s$, esse sono sviluppabili in potenze intere della differenza $E - E_s$.

A seconda che l'angolo $2\delta_0 - \alpha$ si trovi nel quadrante 1, 2, 3 o 4, la dipendenza energetica della sezione d'urto descritta da questa formula ha la forma rappresentata nella fig. 50, *a*, *b*, *c* o *d*. In tutti i casi abbiamo due rami situati da ambo le parti della tangente verticale comune.

Integrando le espressioni (147,9) in *do*, negli integrali dei secondi termini un contributo diverso da zero è dato solo dalla parte isotropa dell'ampiezza $f_s(\theta)$: l'ampiezza parziale della diffusione *s*, $(e^{2i\delta_0} - 1)/2ik_s$. Come risultato, otteniamo per la sezione totale della diffusione elastica vicino alla soglia l'espressione seguente:

$$\sigma = \sigma_s - 2A\sqrt{|E - E_s|} \begin{cases} \operatorname{sen}^2 \delta_0 & \text{per } E > E_s, \\ \operatorname{sen} \delta_0 \cos \delta_0 & \text{per } E < E_s. \end{cases} \qquad (147,10)$$

Questa dipendenza ha la forma *a* o *b* nella fig. 50 a seconda del segno positivo o negativo che precede $\operatorname{sen} \delta_0 \cos \delta_0$.

Cosí, l'esistenza di una soglia di reazione comporta la comparsa di una singolarità caratteristica nella dipendenza energetica della sezione di diffusione elastica. La presenza di spin nelle particelle modifica, ovviamente, le formule quantitativamente, ma il carattere generale del fenomeno resta lo stesso[1]). Se, accanto alla diffusione elastica sono possibili sotto la soglia anche altre reazioni, analoghe singolarità compaiono pure nelle loro sezioni d'urto. Tutte esse hanno per $E = E_s$ una singolarità nell'intorno della quale sono funzioni lineari della radice $\sqrt{|E - E_s|}$ con diverse pendenze sopra e sotto la soglia.

Nelle reazioni nucleari con emissione di una particella carica positivamente abbiamo a che fare con il caso in cui fra i prodotti della reazione (particelle A' e B') agiscono le forze di repulsione coulombiana. In questo caso, la sezione d'urto di reazione per $v' \to 0$ (cioè $E \to E_s$) tende esponenzialmente a zero con tutte le sue derivate rispetto all'energia, e nessuna singolarità compare nelle sezioni d'urto degli altri processi.

Infine, consideriamo reazioni con formazione di due particelle lente con cariche opposte, fra le quali agiscono forze coulombiane attrattive. La sezione d'urto di tale reazione è legata dal principio del bilancio dettagliato alla sezione d'urto (143,6) della reazione inversa fra due particelle lente che si attraggono. Troviamo cosí che per $v' \to 0$ la sezione d'urto tende a un limite costante

$$\sigma_r = \text{costante per } v' \to 0, \qquad (147,11)$$

---

[1]) Per spin non nulli il sistema di particelle $A' + B'$ può avere nello stato *s* un momento angolare totale non nullo, e di conseguenza il sistema $A + B$ può avere diversi stati orbitali.

cioè oltre la soglia la reazione inizia subito con una sezione d'urto finita.

Precisiamo il carattere della singolarità della sezione di diffusione elastica vicino alla soglia di una reazione di questo genere (*A. I. Baz*, 1959). Questo non si può fare a partire direttamente dall'andamento noto sopra soglia (147,11) con il procedimento semplice che abbiamo applicato sopra al caso delle particelle non cariche. Rispetto a quest'ultimo caso, la situazione si complica ora per il fatto che il sistema delle particelle $A' + B'$ possiede vicino alla soglia (per $E < E_s$) stati legati corrispondenti ai livelli energetici discreti nel campo coulombiano attrattivo. Dal punto di vista energetico, questi stati si possono formare nell'urto delle particelle A e B, ma, data la possibilità di diffusione elastica, essi non possono essere che quasi-stazionari. Tuttavia, la loro esistenza deve portare alla comparsa di effetti di risonanza nella diffusione elastica (sotto la soglia) analoghi alle risonanze di Breit-Wigner.

Per risolvere il problema posto, consideriamo la struttura delle funzioni d'onda descriventi il processo d'urto. In presenza di due canali, l'equazione di Schrödinger del sistema di particelle interagenti ha due soluzioni indipendenti finite in tutto lo spazio delle configurazioni; indichiamo con ψ_1 e ψ_2 due tali soluzioni scelte arbitrariamente (e normalizzate arbitrariamente). Con queste funzioni si possono formare combinazioni lineari descriventi la diffusione nel caso in cui uno dei canali è quello d'entrata. Indichiamo con a e b i canali corrispondenti alle coppie di particelle A, B e A', B' e supponiamo che la somma $\psi = \alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2$ corrisponda al caso del canale d'entrata a; essa descrive la diffusione elastica delle particelle A, B e la reazione $A + B \to A' + B'$. In prossimità della sogla di reazione i coefficienti α_1, α_2 dipendono essenzialmente dalla piccola quantità di moto k_b, mentre le funzioni stesse arbitrarie ψ_1, ψ_2 non hanno alcuna singolarità per $k_b = 0$.

A grandi distanze la funzione ψ deve rappresentare la somma di due termini corrispondenti al moto delle coppie di particelle nei canali a e b. Ciascuno di essi è il prodotto delle funzioni « interne » delle particelle per la funzione d'onda del loro moto relativo[1]). Nel canale a quest'ultima ha la forma $R_a^- - S_{aa}R_a^+$, e nel canale b: $-S_{ab}R_b^+$, dove R^+, R^- sono l'onda divergente e l'onda convergente nei canali corrispondenti. A distanze r_0, grandi rispetto al raggio delle forze a corto raggio, e piccole rispetto a $1/k_b$, queste funzioni (e le loro derivate) vanno « saldate » con i valori calcolati secondo la

[1]) La legge (147,11) vale non solo per la sezione d'urto totale, ma anche per le sezioni d'urto parziali con diversi momenti l (cfr. fine del § 143). Cosí anche la singolarità considerata piú avanti è presente in tutte le sezioni d'urto parziali. Il suo carattere si rivela completamente già nel caso $l = 0$, che considereremo piú avanti. L'indice 0 delle ampiezze parziali corrispondenti è omesso per semplicità di notazione.

funzione d'onda ψ nella « zona di reazione ». Queste condizioni sono espresse da uguaglianze della forma

$$\alpha_1 a_1 + \alpha_2 a_2 = (R_a^- - S_{aa} R_a^+)\,|_{r_0}, \quad \alpha_1 b_1 + \alpha_2 b_2 = -S_{ab} R_b^+\,|_{r_0},$$
$$\alpha_1 a_1' + \alpha_2 a_2' = (R_a^- - S_{aa} R_a^+)'\,|_{r_0}, \quad \alpha_1 b_1' + \alpha_2 b_2' = -S_{ab} R_b^{+\prime}\,|_{r_0},$$

dove a_1, a_1', b_1, b_1', . . . sono grandezze calcolate a partire dalle funzioni ψ e ψ_2; conformemente a quanto detto sopra, si può considerarle come costanti non dipendenti da k_b in prossimità della soglia. Dividendo membro a membro la prima e la seconda coppia delle uguaglianze scritte, otteniamo un sistema di due equazioni lineari per due incognite (α_1/α_2 e S_{aa}), e i coefficienti di queste equazioni contengono una sola grandezza dipendente « criticamente » da k_b: la derivata logaritmica dell'onda divergente nel canale b; definiamo questa grandezza come segue:

$$\lambda = \frac{1}{2\pi} \frac{(rR_b^+)'}{rR_b^+}\bigg|_{r=r_0}.$$

Non c'è bisogno di risolvere, di fatto, queste equazioni. È sufficiente osservare che la grandezza S_{aa} che ci interessa (e che determina l'ampiezza della diffusione elastica), è una funzione omografa di λ. Al di sotto della soglia λ è reale, poiché è reale la funzione d'onda R_b^+ che è la soluzione dell'equazione reale di Schrödinger con una condizione reale all'infinito (decrescenza come $e^{-\varkappa_b r}$, dove $\varkappa_b = \sqrt{2m_b(E_s - E)}/\hbar$). Nello stesso tempo, al di sotto della soglia si deve avere $|S_{aa}| = 1$. Ne segue che la funzione omografa $S_{aa}(\lambda)$ deve avere la forma

$$S_{aa} = \frac{1+\beta\lambda}{1+\beta^*\lambda}\, e^{2i\eta}, \tag{147,12}$$

dove η è una costante reale, e β una costante complessa.

Determiniamo la grandezza λ come funzione della quantità di moto k_b. Poiché fra le particelle A e B agiscono le forze coulombiane attrattive rR_b^+ è data da una funzione d'onda coulombiana che all'infinito è asintoticamente proporzionale a $e^{ik_b r}$. In un campo coulombiano repulsivo questa funzione è data dalla somma $G_0 + iF_0$ con G_0 e F_0 dalle (138,4) e (138,7). Al campo attrattivo si passa cambiando contemporaneamente il segno di k e di r[1]). Fatto questo cambia-

[1]) Usiamo nel seguito unità coulombiane. Il cambiamento dei segni di k e r corrisponde formalmente al cambiamento del segno dell'unità di lunghezza coulombiana.

mento e calcolata la derivata logaritmica (vedi § 138), si ottiene[1])

$$\lambda = \frac{i}{1-\exp(-2\pi/k_b)} - \frac{1}{\pi}\left\{\ln k_b + \frac{1}{2}\left[\psi\left(\frac{i}{k_b}\right) + \psi\left(-\frac{i}{k_b}\right)\right]\right\}. \tag{147,13}$$

Si suppone qui che k_b sia una grandezza reale, cosicché questa formula si riferisce alla regione sopra la soglia. Per $k_b \to 0$ il primo termine nella (147,13) diventa i, e il secondo tende a zero (vedi nota alla pag. 669). Si ha cosí sopra la soglia

$$\lambda = i, \quad E > E_s. \tag{147,14}$$

Alla regione sotto la soglia si passa sostituendo k con $i\varkappa$. Dopo di che dalla (147,13) per $\varkappa \to 0$ si trova[2])

$$\lambda = -\operatorname{ctg}\frac{\pi}{\varkappa_b}, \quad E < E_s. \tag{147,15}$$

Le formule ottenute risolvono il problema posto. La sezione di diffusione elastica è

$$\sigma_e = \frac{\pi}{k_a^2}\,|S_{aa} - 1|^2.$$

Sopra la soglia si ha

$$S_{aa} = \frac{1+i\beta}{1+i\beta^*}\,e^{2i\eta}, \quad E > E_s; \tag{147,16}$$

cosí come la sezione di reazione, la sezione di diffusione in questa regione è costante. Notiamo che la condizione $|S_{aa}| \leqslant 1$ significa che si deve avere $\operatorname{Im}\beta > 0$.

Sotto la soglia troviamo che

$$S_{aa} = e^{2i\eta}\,\frac{\beta - \operatorname{tg}(\pi/\varkappa_b)}{\beta^* - \operatorname{tg}(\pi/\varkappa_b)}. \tag{147,17}$$

Questa espressione ha un'infinità di risonanze, che si addensano vicino al punto $E = E_s$. Le energie di risonanza sono gli zeri di $\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{x_l}\right) - \beta'$, cioè

$$\operatorname{Re} e^{i\eta}\left(\beta - \operatorname{tg}\frac{\pi}{\varkappa_b}\right) = 0;$$

---

[1]) Per semplificare le formule seguenti, è omessa nelle parentesi graffe la costante reale $(-\ln 2r_0 - 2C)$ non dipendente da k_b, ciò ha come conseguenza solo una nuova definizione, inessenziale, della grandezza complessa β e della grandezza reale η nella (147,12).

[2]) Il primo termine nella (147,13) dà $-\frac{1}{2}\operatorname{ctg}\frac{\pi}{\varkappa_b} + \frac{i}{2}$, e l'espressione fra parentesi graffe si riduce a $\frac{\pi}{2}\operatorname{ctg}\frac{\pi}{\varkappa_b} + \frac{i\pi}{2}$. Si usa qui la formule $\psi(x) - \psi(-x) = -\pi\operatorname{ctg}\pi x - 1/x$ (che si può ottenere derivando logaritmicamente la nota relazione $\Gamma(x)\,\Gamma(-x) = -\pi x \operatorname{sen}\pi x$) e l'espressione limite $\psi(x) \approx \ln x - 1/2x$ per $x \to \infty$.

esse risultano spostate rispetto ai livelli puramente coulombiani (alle radici dell'equazione $\operatorname{tg}(\pi/\varkappa_b) = 0$) a causa della presenza delle forze a corto raggio. A misura che l'energia E si avvicina alla soglia, la sezione di diffusione elastica oscilla fra zero e

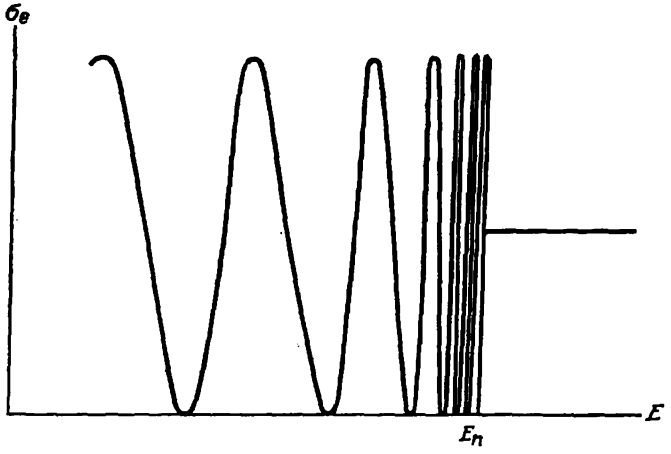


Fig. 51

$4\pi/k_a$, come è rappresentato dallo schema nella fig. 51. La larghezza di tutta la regione sotto la soglia, dove si manifesta una struttura di risonanza, è determinata dalla grandezza dell'energia del primo livello coulombiano[1]).

§ 148. *Urti anelastici di elettroni veloci con atomi*

Gli urti anelastici di elettroni veloci con atomi possono essere studiati mediante l'approssimazione di Born, come abbiamo fatto nel

---

[1]) Riportiamo ancora un caso interessante di reazione in prossimità della soglia: la ionizzazione di un atomo da parte di un elettrone la cui energia è un po'superiore all'energia della prima ionizzazione dell'atomo. In queste condizioni, il processo d'urto può essere considerato come quasi-classico, ma il problema si complica molto a causa della presenza di tre particelle cariche nello stato finale. La soluzione generale di questo difficile problema è stata data da *G. H. Wannier* (Phys. Rev. 90, 817 (1953)). La probabilità di ionizzazione di un atomo neutro risulta proporzionale a:

$$(E - I)^{\alpha},$$

dove

$$\alpha = \frac{1}{4}\left(\sqrt{\frac{91}{3}} - 1\right) = 1{,}13$$

$E - I$ è l'eccesso di energia dell'elettrone sopra la soglia di ionizzazione.

§ 139 per gli urti elastici[1]). La condizione di applicabilità dell'approssimazione di Born richiede, come prima, che la velocità dell'elettrone incidente sia grande rispetto alle velocità degli elettroni atomici. La perdita di energia nell'urto, invece può essere qualsiasi. Se l'elettrone perde gran parte della sua energia, avviene la ionizzazione dell'atomo, e l'energia viene trasferita ad uno dei suoi elettroni. Ma noi possiamo sempre considerare come diffuso quello dei due elettroni la cui velocità dopo l'urto risulta maggiore, e quindi se la velocità dell'elettrone incidente è grande, sarà grande anche la velocità dell'elettrone diffuso.

Negli urti di un elettrone con un atomo si può considerare, come è stato già detto, che il sistema di coordinate dove il loro centro d'inerzia è in quiete, coincide con il sistema in cui è in quiete l'atomo; qui nel seguito ci riferiremo a quest'ultimo sistema.

Un urto anelastico causa dei cambiamenti nello stato interno dell'atomo. L'atomo può passare dallo stato fondamentale a uno stato eccitato dello spettro discreto o dello spettro continuo; nell'ultimo caso l'atomo è ionizzato. Nel dedurre le formule generali questi casi si possono considerare insieme.

Partiamo (come nel § 126) dalla formula generale della probabilità di transizione fra stati dello spettro continuo, applicandola a un sistema costituito dall'elettrone incidente e dall'atomo. Siano $\mathbf{p}$, $\mathbf{p}'$ le quantità di moto dell'elettrone incidente, ed E_0, E_n le energie dell'atomo prima e dopo l'urto, rispettivamente. Per la probabilità di transizione abbiamo, in luogo della (126,9)

$$dw_n = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n, \mathbf{p}' | U | 0, \mathbf{p}\rangle|^2 \delta\left(\frac{p'^2 - p^2}{2m} + E_n - E_0\right) \frac{d^2p'}{(2\pi\hbar)^3}, \tag{148,1}$$

dove l'elemento di matrice è preso dall'energia di interazione dell'elettrone incidente con l'atomo

$$U = \frac{Ze^2}{r} - \sum_{a=1}^{Z} \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|}$$

($\mathbf{r}$ è il raggio vettore dell'elettrone incidente, $\mathbf{r}_a$ i raggi vettori degli elettroni atomici, l'origine delle coordinate è scelta nel nucleo dell'atomo; m è la massa dell'elettrone).

Le funzioni d'onda $\psi_{\mathbf{p}}$ e $\psi_{\mathbf{p}'}$ dell'elettrone sono determinate dalle formule (126,10), (126,11); allora dw è la sezione d'urto $d\sigma$ del processo. Indichiamo con ψ_0 e ψ_n le funzioni d'onda dell'atomo nello stato iniziale e in quello finale. Se lo stato finale dell'atomo appartiene allo spettro discreto, allora ψ_n (cosí come ψ_0) è normaliz-

[1]) La maggior parte dei risultati esposti nei §§ 148-150 sono stati ottenuti da *H. A. Bethe* (1930).

zata, come di solito, all'unità. Se invece l'atomo passa a uno stato dello spettro continuo, la funzione d'onda va normalizzata con una funzione δ dei parametri ν che determinano questi stati (questi parametri possono essere, per esempio, l'energia dell'atomo, le componenti della quantità di moto dell'elettrone emesso dall'atomo durante la ionizzazione). Le sezioni d'urto che allora si ottengono determinano la probabilità di un urto con transizione dell'atomo in stati dello spettro continuo nell'intervallo dei valori dei parametri compresi fra ν e $\nu + d\nu$.

L'integrazione nella (148,1) rispetto al modulo di p' dà

$$d\sigma_n = \frac{mp'}{4\pi^2\hbar^4} \, |\langle n\mathbf{p}' \,|\, U \,|\, 0\mathbf{p}\rangle|^2 \, do',$$

dove p' è determinato dalla legge di conservazione dell'energia

$$\frac{p^2 - p'^2}{2m} = E_n - E_0. \tag{148,2}$$

Sostituendo nell'elemento di matrice le funzioni d'onda dell'elettrone dalla (126,10) e dalla (126,11) otteniamo

$$d\sigma_n = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \frac{p'}{p} \left| \int\int U e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \psi_n^* \psi_0 \, d\tau \, dV \right|^2 do \tag{148,3}$$

($d\tau = dV_1 \, dV_2 \, . \, . \, . \, dV_Z$ è l'elemento dello spazio delle configurazioni Z degli elettroni atomici; omettiamo l'apice di do)[1]. Per $n = 0$ e $p = p'$ la (148,3) si trasforma nella formula per la sezione di diffusione elastica.

In forza dell'ortogonalità delle funzioni ψ_n e ψ_0, il termine in U contenente l'interazione Ze^2/r con il nucleo si annulla quando si integra in $d\tau$, e quindi per gli urti anelastici si ottiene

$$d\sigma_n = \frac{m^2}{4^2\pi\hbar^4} \frac{p'}{p} \sum_a \left| \int\int \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \psi_n^* \psi_0 \, d\tau \, dV \right|^2 do. \tag{148,4}$$

L'integrazione in dV può essere eseguita come nel § 139. L'integrale

$$\varphi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}_a) = \int \frac{e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|} dV$$

coincide formalmente con la componente di Fourier del potenziale creato nel punto $\mathbf{r}$ dalle cariche distribuite nello spazio con la densità $\rho = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a)$. Quindi la formula (139,1) dà

$$\varphi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}_a) = \frac{4\pi}{q^2} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a}. \tag{148,5}$$

[1]) Questa è la formula generale della teoria delle perturbazioni applicabile non solo agli urti degli elettroni con l'atomo, ma ad urti anelastici qualsiasi di due particelle e dà la sezione di diffusione nel sistema di coordinate in cui il centro di inerzia delle due particelle è in quiete (m è allora la massa ridotta delle due particelle).

Sostituendo questa espressione nella (148,4), troviamo finalmente l'espressione seguente per la sezione d'urto dei processi anelastici:

$$d\sigma_n = \left(\frac{e^2 m}{\hbar^2}\right)^2 \frac{4k'}{kq^4} \left| \left\langle n \left| \sum_a e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a} \right| 0 \right\rangle \right|^2 do, \qquad (148,6)$$

dove l'elemento di matrice è preso rispetto alle funzioni d'onda dell'atomo, e abbiamo introdotto, in luogo delle quantità di moto, i vettori $\mathbf{k} - \mathbf{p}/\hbar$, $\mathbf{k}' = \mathbf{p}'/\hbar$. Questa formula determina la probabilità di un urto in cui l'elettrone è diffuso nell'elemento di angolo solido do, e l'atomo passa allo stato eccitato. Il vettore $-\hbar\mathbf{q}$ è la quantità di moto trasferita dall'elettrone all'atomo nell'urto.

Nei calcoli è talvolta piú comodo riferire la sezione d'urto non all'elemento di angolo solido, bensí all'elemento dq dei moduli del vettore $\mathbf{q}$. Il vettore $\mathbf{q}$ è definito come $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$; per il suo modulo si ha

$$q^2 = k^2 + k'^2 - 2kk' \cos\vartheta. \qquad (148,7)$$

Da cui per dati k, k', cioè per una data perdita di energia dell'elettrone

$$q\,dq = kk' \operatorname{sen}\vartheta\, d\vartheta = \frac{kk'}{2\pi} do. \qquad (148,8)$$

Quindi la formula (148,6) si può riscrivere come segue

$$d\sigma_n = 8\pi \left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^2 \frac{dq}{q^3} \left| \left\langle n \left| \sum_a e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a} \right| 0 \right\rangle \right|^2. \qquad (148,9)$$

Il vettore $\mathbf{q}$ svolge una parte importante nei calcoli che seguono. Consideriamo piú in dettaglio il suo legame con l'angolo di diffusione ϑ e con l'energia $E_n - E_0$ trasferita nell'urto. Vedremo piú avanti che il ruolo principale è svolto dagli urti che causano una diffusione a piccoli angoli ($\vartheta \ll 1$) con trasferimento di energia piccola rispetto all'energia $E = mv^2/2$ dell'elettrone incidente: $E_n - E_0 \ll E$. Anche la differenza $k - k'$ è piccola ($k - k' \ll k$), e quindi si ha

$$E_n - E_0 = \frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - k'^2) \approx \frac{\hbar^2}{m} k(k - k') = \hbar v (k - k').$$

Essendo piccolo l'angolo ϑ, dalla (148,7) si ha $q^2 \approx (k - k')^2 + (k\vartheta)^2$ e finalmente

$$q = \sqrt{\left(\frac{E_n - E_0}{\hbar v}\right)^2 + (k\vartheta)^2}. \qquad (148,10)$$

Il valore minimo di q è

$$q_{\min} = \frac{E_n - E_0}{\hbar v}. \qquad (148,11)$$

A piccoli angoli si possono ancora distinguere diverse regioni a seconda della relazione fra le quantità piccole ϑ e v_0/v (v_0 è una grandezza dell'ordine della velocità degli elettroni atomici). Se consideriamo trasferimenti di energia dell'ordine dell'energia ε_0 degli elettroni atomici ($E_n - E_0 \sim \varepsilon_0 \sim mv_0^2$), allora per $(v_0/v)^2 \ll \vartheta \ll 1$:

$$q = k\vartheta = mv/\hbar\vartheta \tag{148,12}$$

(il primo termine sotto il segno di radice nella (148,10) può essere omesso rispetto al secondo); di conseguenza, in questa regione di angoli, q non dipende dall'energia trasferita. Per $\vartheta \ll 1$ q può essere sia grande che piccolo rispetto a $1/a_0$ (a_0 è una grandezza dell'ordine delle dimensioni atomiche). Con la stessa ipotesi sull'energia trasferita abbiamo

$$qa_0 \sim 1 \quad \text{per } \vartheta \sim v_0/v. \tag{148,13}$$

Torniamo ora allo studio della formula generale (148,9) e consideriamo il caso di piccoli q ($qa_0 \ll 1$, cioè $\vartheta \ll v_0/v$).

In questo caso possiamo sviluppare i fattori esponenziali in serie di potenze di $\mathbf{q}$: $e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a} \approx 1 - i\mathbf{q}\mathbf{r}_a = 1 - iqx_a$ (l'asse x è diretto lungo il vettore $\mathbf{q}$). Sostituendo questo sviluppo nella (148,9), i termini contenenti 1 danno zero in forza dell'ortogonalità delle funzioni d'onda ψ_0 e ψ_n, e otteniamo

$$d\sigma_n = 8\pi \left(\frac{e}{\hbar v}\right)^2 \frac{dq}{q} |\langle n | d_x | 0\rangle|^2 = \left(\frac{2e}{\hbar v}\right)^2 |\langle n | d_x | 0\rangle|^2 \frac{do}{\vartheta^2}, \tag{148,14}$$

dove $d_x = e \sum x_a$ è la componente del momento di dipolo dell'atomo. Vediamo che la sezione di diffusione (per q piccoli) è determinata dal quadrato del modulo dell'elemento di matrice del momento di dipolo relativo alla transizione corrispondente al cambiamento dello stato dell'atomo[1]).

Può però succedere che l'elemento di matrice del momento di dipolo per la transizione data si annulli identicamente a causa delle regole di selezione (transizione proibita). Allora lo sviluppo exp $(i\mathbf{q}\mathbf{r}_a)$ va prolungato fino al termine seguente, e otteniamo

$$d\sigma_n = 2\pi \left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^2 \left|\left\langle n \left| \sum_a x_a^2 \right| 0 \right\rangle\right|^2 q\, dq. \tag{148,15}$$

Consideriamo ora il caso limite opposto di grandi q ($qa_0 \gg 1$) Grandi valori di q significano che all'atomo viene trasferita una quantità di moto grande rispetto alla quantità di moto originaria degli

[1]) Presenta un interesse fisico di solito la sezione efficace $d\sigma_n$ sommata su tutte le direzioni del momento angolare dell'atomo nello stato finale e di cui si sia presa la media sulle direzioni del momento angolare nello stato iniziale. Dopo queste due operazioni $|\langle n | d_x | 0\rangle|^2$ non dipende piú dalla direzione dell'asse x.

elettroni atomici. Fisicamente, è evidente a priori che in questo caso gli elettroni atomici si possono considerare come elettroni liberi e l'urto con l'atomo si può considerare come l'urto elastico dell'elettrone incidente con gli elettroni atomici inizialmente in quiete. Questo si vede anche dalla formula generale (148,9). Per grandi $\mathbf{q}$ l'espressione integranda nell'elemento di matrice contiene i fattori rapidamente oscillanti $\exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a)$ e l'integrale non tende a zero solo se ψ_n contiene un tale fattore. Tale funzione ψ_n corrisponde a un atomo ionizzato con un elettrone emesso con la quantità di moto $-\hbar\mathbf{q} = \mathbf{p} - \mathbf{p}'$, determinata cioè dalla legge di conservazione della quantità di moto come avverrebbe nell'urto di due elettroni liberi.

In seguito ad un urto con grande trasferimento di quantità di moto i due elettroni (incidente e atomico) possono acquistare velocità di grandezze comparabili. Di conseguenza, gli effetti di scambio legati all'identità delle particelle collidenti, trascurati nella formula generale (148,9), acquistano qui importanza. La sezione di diffusione di elettroni veloci con gli effetti di scambio inclusi è determinata dalla formula (137,9); questa formula si riferisce a un sistema di coordinate in cui uno degli elettroni prima dell'urto era in quiete. Per elettroni veloci, il coseno nell'ultimo termine della (137,9) può essere sostituito con 1. Moltiplicando inoltre per il numero Z di elettroni nell'atomo, otteniamo la sezione d'urto (elettrone-atomo) nella forma

$$d\sigma = 4Z\left(\frac{e^2}{mv^2}\right)^2\left(\frac{1}{\operatorname{sen}^4\vartheta} + \frac{1}{\cos^4\vartheta} - \frac{1}{\operatorname{sen}^2\vartheta\cos^2\vartheta}\right)\cos\vartheta\, do. \quad (148,16)$$

In questa formula è opportuno esprimere l'angolo di diffusione in funzione dell'energia acquistata dagli elettroni dopo l'urto. Come è noto, se una particella con energia $E = mv^2/2$ entra in collisione con una particella in quiete con la stessa massa, l'energia delle particelle dopo la collisione è uguale a $\varepsilon = E \operatorname{sen}^2\vartheta$, $E - \varepsilon = E\cos^2\vartheta$. Per ottenere la sezione d'urto riferita all'intervallo $d\varepsilon$, esprimiamo do in funzione di $d\varepsilon$ conformemente alla relazione $\cos\vartheta\, do = 2\pi\cos\vartheta \operatorname{sen}\vartheta\, d\vartheta = (\pi/E)\, d\varepsilon$. Sostituendo nella (148,16) otteniamo la formula definitiva

$$d\sigma_e = \pi Z e^4\left[\frac{1}{\varepsilon^2} + \frac{1}{(E-\varepsilon)^2} - \frac{1}{\varepsilon(E-\varepsilon)}\right]\frac{d\varepsilon}{E}. \quad (148,17)$$

Se una delle energie ε o $E - \varepsilon$ è piccola rispetto all'altra, allora è importante un solo termine dei tre di questa formula (il primo o il secondo). Questo corrisponde al fatto che per una grande differenza fra le energie dei due elettroni l'effetto di scambio diventa inessenziale, e si deve tornare alla formula usuale di Rutherford[1]).

---

[1]) Per l'urto di un positrone con un atomo l'effetto di scambio manca totalmente e la formula di Rutherford $d\sigma_\varepsilon = (\pi Z e^4/E)\, d\varepsilon/\varepsilon^2$ è valida per tutti i $q \gg 1/a_0$.

L'integrazione della sezione d'urto differenziale su tutti gli angoli (o, che è lo stesso, in dq) dà la sezione d'urto totale σ_n con eccitazione dello stato dato dell'atomo. La dipendenza di σ_n dalla velocità dell'elettrone incidente è essenzialmente legata all'annullarsi o meno dell'elemento di matrice del momento di dipolo dell'atomo per la transizione corrispondente. Supponiamo dapprima che questo elemento sia diverso da zero. Allora per piccoli q la sezione $d\sigma_n$ è data dalla formula (148,14), e si vede che al diminuire di q l'integrale in dq diverge logaritmicamente. Nella regione di grandi q la sezione d'urto (per un trasferimento dato di energia $E_n - E_0$) decresce esponenzialmente all'aumentare di q in relazione alla presenza già ricordata del fattore rapidamente oscillante nell'espressione integranda dell'elemento di matrice nella (148,9). In tal modo, la regione dei piccoli q dà il contributo principale all'integrale in dq e possiamo quindi limitarci ad integrare dal valore minimo $q_{\min}$ (148,11) a un certo valore $\sim 1/a_0$. Otteniamo finalmente

$$\sigma_n = 8\pi \left(\frac{e}{\hbar v}\right)^2 |\langle n \,|\, d_x \,|\, 0\rangle|^2 \ln\left(\beta_n \frac{v\hbar}{e^2}\right), \qquad (148,18)$$

dove β_n è una costante adimensionale che non si può calcolare in forma generale[1]).

Se invece l'elemento di matrice del momento di dipolo si annulla per la data transizione, l'integrale in dq converge rapidamente sia per piccoli q (come risulta dalla (148,15)) che per grandi q. La regione principale per l'integrale è allora $q \sim 1/a_0$. È impossibile ottenere qui una formula quantitativa generale e possiamo solo dedurre che σ_n sarà inversamente proporzionale al quadrato della velocità:

$$\sigma_n = \frac{\text{costante}}{v^2}. \qquad (148,19)$$

Ciò segue direttamente dalla formula generale (148,9) secondo la quale $d\sigma_n$ è proporzionale a v^{-2} per $q \sim 1/a_0$.

Determiniamo la sezione $d\sigma_{in}$ di diffusione anelastica nel dato elemento di angolo solido indipendentemente dallo stato finale dell'atomo nella transizione. Occorre a tale scopo sommare l'espressione (148,9) su tutti gli $n \neq 0$, cioè su tutti gli stati dell'atomo (sia dello spettro discreto che dello spettro continuo), eccetto lo stato fondamentale. Escludiamo dalla considerazione la regione sia degli angoli grandi che di quelli molto piccoli e supponiamo che $1 \gg \vartheta \gg$

---

[1]) Riteniamo che $E_n - E_0$ sia dell'ordine di energia degli elettroni atomici ε_0. Quando l'energia trasferita è grande ($E_n - E_0 \sim E \gg \varepsilon_0$) le formule (148,14) e (148,18) sono ugualmente inapplicabili, poiché l'elemento di matrice del momento di dipolo diventa troppo piccolo e non ci si può limitare al primo termine dello sviluppo in q.

$\gg (v_0/v)^2$. Allora, conformemente alla (148,12), q non dipende dall'energia trasferita[1]).

L'ultima circostanza permette di calcolare facilmente la sezione totale degli urti anelastici, cioè la somma

$$d\sigma_r = \sum_{n\neq 0} d\sigma_n = 8\pi \left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^2 \sum_{n\neq 0} \left|\left\langle n \left| \sum_a e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a} \right| 0 \right\rangle\right|^2 \frac{dq}{q^3} =$$

$$= \left(\frac{2e^2}{mv^2}\right)^2 \sum_{n\neq 0} \left|\left\langle n \left| \sum_a e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a} \right| 0 \right\rangle\right|^2 \frac{do}{\vartheta^4}. \qquad (148,20)$$

Osserviamo a tale scopo che per ogni grandezza f, secondo la regola di moltiplicazione delle matrici, si ha

$$\sum_n |f_{0n}|^2 = \sum_n f_{0n}(f_{0n})^* = \sum_n f_{0n}(f^+)_{n0} = (ff^+)_{00}.$$

La somma si prende qui su tutti gli n, compreso $n = 0$. Quindi

$$\sum_{n\neq 0} |f_{0n}|^2 = \sum_n |f_{0n}|^2 - |f_{00}|^2 = (ff^+)_{00} - |f_{00}|^2. \qquad (148,21)$$

Applicando questa relazione a $f = \sum e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a}$, otteniamo

$$d\sigma_r = \left(\frac{2e^2}{mv^2}\right)^2 \left\{ \left\langle \left| \sum_a e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a} \right|^2 \right\rangle - \left| \left\langle \sum_a e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a} \right\rangle \right|^2 \right\} \frac{do}{\vartheta^4}, \qquad (148,22)$$

dove $\langle \ldots \rangle$ significa la media rispetto allo stato fondamentale dell'atomo (cioè che si deve prendere l'elemento di matrice diagonale 00). Il valore medio $\langle \sum e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a} \rangle$ è, per definizione, il fattore di forma $F(q)$ dell'atomo nello stato fondamentale. Nel primo termine fra parentesi graffe si può scrivere

$$\left| \sum_{a=1}^{Z} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a} \right|^2 = Z + \sum_{a\neq b} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b)}.$$

Troviamo cosí la formula generale

$$d\sigma_r = \left(\frac{2e^2}{mv^2}\right)^2 \left\{ Z - F^2(q) + \left\langle \sum_{a\neq b} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b)} \right\rangle \right\} \frac{do}{\vartheta^4}. \qquad (148,23)$$

Questa formula si semplifica sensibilmente per piccoli q, quando si può eseguire lo sviluppo in serie di potenze di q ($v_0/v \ll qa_0 \ll 1$, ciò che corrisponde agli angoli $(v_0/v)^2 \ll \vartheta \ll v_0/v$). Invece di eseguire lo sviluppo nella formula (148,23), è piú comodo rifare la somma su

---

[1]) La somma nella (148,9) è estesa anche agli stati con $E_n - E_0 \gg \varepsilon_0$ per i quali la (148,12) è inapplicabile. Tuttavia, per le transizioni con grande trasferimento di energia la sezione d'urto è relativamente piccola, e questi termini hanno poca importanza nella somma. La condizione $\vartheta \ll 1$ permette di trascurare gli effetti di scambio.

n servendosi per $d\sigma_n$ dell'espressione (148,14). Sommando mediante la relazione (148,21) con $f = d_x$ e ricordando che $\langle d_x \rangle = 0$, otteniamo

$$d\sigma_r = \left(\frac{2e}{\hbar v}\right)^2 \langle d_x^2 \rangle \frac{do}{\vartheta^2}. \tag{148,24}$$

È interessante il confronto di questa espressione con la sezione (139,5) di diffusione elastica ad angoli piccoli; mentre quest'ultima non dipende da ϑ la sezione di diffusione anelastica nell'elemento di angolo solido do cresce al diminuire di ϑ come $1/\vartheta^2$.

Per gli angoli $1 \gg \vartheta \gg v_0/v$ (cosicché $qa_0 \gg 1$) il secondo termine e il terzo fra parentesi graffe nella (148,23) sono piccoli, e si ha semplicemente

$$d\sigma_r = Z\left(\frac{2e^2}{mv^2}\right)^2 \frac{do}{\vartheta^4}, \tag{148,25}$$

cioè la diffusione di Rutherford da parte degli Z elettroni atomici (senza tener conto degli effetti di scambio). Ricordiamo che la sezione differenziale di diffusione elastica (139,6) è proporzionale a Z^2 anziché a Z.

Infine, integrando sugli angoli, otteniamo la sezione totale σ_r di diffusione anelastica a tutti gli angoli e con tutte le eccitazioni possibili dell'atomo. Con lo stesso metodo usato per il calcolo di σ_n (148,18) si ottiene

$$\sigma_r = 8\pi\left(\frac{e}{\hbar v}\right)^2 \langle d_x^2 \rangle \ln\left(\beta \frac{v\hbar}{e^2}\right). \tag{148,26}$$

PROBLEMI [1]

1. Determinare la distribuzione angolare (per $1 \gg v \gg v^{-2}$) della diffusione anelastica di elettroni veloci da parte di un atomo d'idrogeno (nello stato fondamentale).

Soluzione. Per l'atomo d'idrogeno il terzo termine fra parentesi graffe nella (148,23) manca, e il fattore di forma atomico $F(q)$ è stato calcolato nel problema del § 139. Sostituendolo, si ottiene

$$d\sigma_r = \frac{4}{v^4\vartheta^4}\left[1 - \left(1 + \frac{v^2\vartheta^2}{4}\right)^{-4}\right] do.$$

2. Determinare la sezione differenziale per la diffusione di elettroni da parte di un atomo d'idrogeno nello stato fondamentale, accompagnata da eccitazione di n-esimo livello dello spettro discreto (n è il numero quantico principale).

Soluzione. È opportuno eseguire i calcoli degli elementi di matrice in coordinate paraboliche. Scegliamo l'asse z nella direzione del vettore $\mathbf{q}$, allora $e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} = e^{iqz} = e^{iq(\xi-\eta)/2}$. La funzione d'onda dello stato fondamentale ha la forma $\psi_{000} = \pi^{-1/2}e^{-(\xi+\eta)/2}$. Gli elementi di matrice sono diversi da zero solo per la

[1] In tutti i problemi usiamo unità atomiche.

transizione negli stati con $m = 0$. Le funzioni d'onda di questi stati sono

$$\psi_{n_1 n_2 0} = \frac{1}{\sqrt{\pi n^2}} e^{-\frac{\xi+\eta}{2n}} F\left(-n_1, 1, \frac{\xi}{n}\right) F\left(-n_2, 1, \frac{\eta}{n}\right)$$

($n = n_1 + n_2 + 1$). Gli elementi di matrice cercati sono dati dagli integrali

$$\langle n_1 n_2 0 \mid e^{i\mathbf{qr}} \mid 000\rangle = \int_0^\infty\int e^{i\frac{q}{2}(\xi-\eta)} \psi_{000}\psi_{n_1 n_2 0} \frac{(\xi+\eta)}{4} 2\pi\, d\xi\, d\eta.$$

L'integrazione va eseguita mediante le formule riportate nel § *f* dell'Appendice matematica. Il calcolo dà

$$|\langle n_1 n_2 0 \mid e^{i\mathbf{qr}} \mid 000\rangle|^2 = 2^8 n^6 q^2 \frac{[(n-1)^2+(qn)^2]^{n-3}}{[(n+1)^2+(qn)^2]^{n+3}} [(n_1-n_2)^2+(qn)^2].$$

Tutti gli stati con gli stessi $n_1 + n_2 = n - 1$ posseggono la stessa energia. Sommando su tutti i valori possibili di $n_1 - n_2$ per un dato n e sostituendo il risultato nella (148,9), troviamo la sezione d'urto cercata

$$d\sigma_n = \frac{2^{11}\pi}{v^2} n^7 \left[\frac{n^2-1}{3} + (qn)^2\right] \frac{[(n-1)^2+(qn)^2]^{n-3}}{[(n+1)^2+(qn)^2]^{n+3}} \frac{dq}{q}.$$

3. Determinare la sezione d'urto totale per l'eccitazione del primo stato eccitato dell'atomo d'idrogeno.

Soluzione. Occorre integrare

$$d\sigma_2 = \frac{2^8\pi}{v^2} \frac{dq}{q(q^2+9/4)^4}$$

su titti i q da $q_{\min} = (E_2 - E_1)/v = 3/8v$ a $q_{\max} = 2v$, e si devono conservare solo i termini di grado piú elevato in v. L'integrazione è elementare e dà[1])

$$\sigma_2 = \frac{2^{18}\pi}{3^{10}v^2}\left(\ln 4v - \frac{25}{24}\right) = \frac{4\pi}{v^2}\cdot 0{,}555 \ln \frac{v^2}{0{,}50}.$$

4. Determinare la sezione d'urto per la ionizzazione di un atomo d'idrogeno (nello stato fondamentale) con emissione di un elettrone secondario in una direzione determinata; l'energia dell'elettrone secondario è piccola rispetto all'energia dell'elettrone primario, e gli effetti di scambio sono quindi inessenziali (*H. Massey, C. Mohr*, 1933).

Soluzione. La funzione d'onda dell'atomo nello stato iniziale è $\psi_0 = \pi^{-1/2}e^{-r}$. Nello stato finale l'atomo è ionizzato, e l'elettrone secondario emesso ha un vettore d'onda che indichiamo con $\varkappa$ (e l'energia con $\varkappa^2/2$). Questo stato è descritto dalla funzione $\psi_\varkappa^{(-)}$ (136,9) in cui la parte « uscente » è costituita (all'infinito)

---

[1]) La sezione d'urto si puó calcolare anche per n arbitrario. Con il calcolo numerico si può anche calcolare la sezione totale di diffusione anelastica di un atomo d'idrogeno: $\sigma_r = \frac{4\pi}{v^2}\ln\frac{v^2}{0{,}160}$. In particolare, il contributo degli urti con eccitazione di stati dello spettro discreto e con ionizzazione è rispettivamente:

$$\sigma_{\text{eccit}} = \frac{4\pi}{v^2}\cdot 0{,}715 \ln\frac{v^2}{0{,}45},$$

$$\sigma_{\text{ion}} = \frac{4\pi}{v^2}\cdot 0{,}285 \ln\frac{v^2}{0{,}012}.$$

solo da un'onda piana che si propaga nella direzione di $\varkappa$. La funzione $\psi_\varkappa^{(-)}$ è normalizzata con una funzione δ nello spazio $\varkappa/2\pi$; quindi la sezione d'urto calcolata per il tramite di $\Psi_\varkappa^{(-)}$ sarà riferita a $d^3\varkappa/(2\pi)^3$ o a $\varkappa^2\, d\varkappa\, do_\varkappa/(2\pi)^3$, dove $do_\varkappa$ è l'elemento di angolo solido per la direzione dell'elettrone secondario. Cosí

$$d\sigma = \frac{4k'\varkappa^2}{(2\pi)^3\, kq^4}\, |\langle \varkappa \,|\, e^{-i\mathbf{qr}} \,|\, 0\rangle|^2\, do\, do_\varkappa\, d\varkappa$$

(do è l'elemento di angolo solido per la diffusione dell'elettrone), dove

$$\langle \varkappa \,|\, e^{-i\mathbf{qr}} \,|\, 0\rangle = \int \psi_\varkappa^{(-)*} e^{-i\mathbf{qr}} \psi_0\, dV = \frac{e^{-\pi/2\varkappa}\Gamma(1-i/\varkappa)}{\pi^{1/2}}\, I,$$

$$I = \left\{ -\frac{\partial}{\partial\lambda} \int \exp(-i\mathbf{qr} - i\varkappa\mathbf{r} - \lambda r)\, F\left(\frac{i}{\varkappa},\, 1,\, i(\varkappa r + \varkappa\mathbf{r})\right) \frac{dV}{r} \right\}_{\lambda=1}.$$

Eseguiamo l'integrazione in coordinate paraboliche con l'asse z nella direzione di $\varkappa$ e con l'angolo φ calcolato a partire dal piano $(\mathbf{q}, \varkappa)$:

$$I = \left\{ -\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\lambda} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \exp\left\{ -\frac{i}{2}\, q(\xi-\eta)\cos\gamma + iq\sqrt{\xi\eta}\,\mathrm{sen}\,\gamma\cos\varphi - \right.\right.$$
$$\left.\left. - \frac{\lambda}{2}(\xi+\eta) - \frac{i}{2}\varkappa(\xi-\eta) \right\} F\left(\frac{i}{\varkappa},\, 1,\, i\varkappa\xi\right) d\varphi\, d\xi\, d\eta \right\}_{\lambda=1}$$

(γ è l'angolo fra $\varkappa$ e $\mathbf{q}$). È facile integrare in $d\varphi\, d\eta$ sostituendo $\sqrt{\eta}\cos\varphi = u$, $\sqrt{\eta}\,\mathrm{sen}\,\varphi = v$, dopo di che si ottiene

$$\frac{I}{2\pi} = \left\{ \frac{\partial}{\partial\lambda} \int_0^\infty \exp\left\{ \frac{-q^2\,\mathrm{sen}^2\gamma + \lambda^2 + (\varkappa + q\cos\gamma)^2}{2\,[i(\varkappa + q\cos\lambda) - \lambda]}\, \xi \right\} \times \right.$$
$$\left. \times \frac{F(i/\varkappa,\, 1,\, i\varkappa\xi)\, d\xi}{[i(\varkappa + q\cos\gamma) - \lambda]} \right\}_{\lambda=1}.$$

Questo integrale si calcola con la formula (f, 3) ponendo $\gamma = 1$, $n = 0$.

I calcoli successivi sono lunghi ma elementari e danno finalmente l'espressione seguente per la sezione d'urto:

$$d\sigma = \frac{2^8 k'\varkappa\,[q^2 + 2q\varkappa\cos\gamma + (\varkappa^2+1)\cos^2\gamma]}{\pi k q^2\,[q^2 + 2q\varkappa\cos\gamma + 1 + \varkappa^2]^4\,[(q+\varkappa)^2+1]\,[(q-\varkappa)^2+1]\,(1-e^{-2\pi/\varkappa})} \times$$
$$\times \exp\left(-\frac{2}{\varkappa}\,\mathrm{arctg}\,\frac{2\varkappa}{q^2-\varkappa^2+1} \right) do\, do_\varkappa\, d\varkappa.$$

L'integrazione su tutti gli angoli di emissione dell'elettrone secondario è elementare e dà la distribuzione della diffusione rispetto alle direzioni per una data energia $\varkappa^2/2$ dell'elettrone emesso

$$d\sigma = \frac{2^{10}k'\varkappa}{kq^2}\, \frac{\left[q^2 + \frac{1}{3}(1+\varkappa^2)\right] \exp\left(-\frac{2}{\varkappa}\,\mathrm{arctg}\,\frac{2\varkappa}{q^2-\varkappa^2+1} \right)}{[(q+\varkappa)^2+1]^3\,[(q-\varkappa)^2+1]^3\,(1-e^{-2\pi/\varkappa})}\, do\, d\varkappa.$$

Per $q \gg 1$ questa espressione ha un massimo molto netto per $\varkappa \approx q$; vicino al massimo si ha

$$d\sigma = \frac{2^5}{3\pi\varkappa^4} \frac{d\varkappa\, do}{[1+(q-\varkappa)^2]^3}.$$

Integrando in $do = 2\pi q\, dq/k^2 \approx (2\pi\varkappa/k^2)\, d\,(q-\varkappa)$, otteniamo l'espressione $8\pi\, d\varkappa/k^2\varkappa^3$ coincidente, come doveva essere, con il primo termine nella formula (148,17).

§ 149. *Rallentamento efficace*

Nelle applicazioni della teoria degli urti è di grande importanza il calcolo della perdita media di energia da parte della particella incidente. È opportuno caratterizzare questa perdita mediante la grandezza

$$d\varkappa = \sum_n (E_n - E_0)\, d\sigma_n, \tag{149,1}$$

che chiameremo *rallentamento efficace* (differenziale); la somma è estesa ovviamente agli stati sia dello spettro discreto che dello spettro continuo, $d\varkappa$ è riferita alla diffusione nell'elemento di angolo solido dato[1]).

La formula generale per il rallentamento efficace di elettroni veloci si scrive come segue

$$d\varkappa = 8\pi \left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^2 \sum_n (E_n - E_0) \left| \left\langle n \left| \sum_a e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a} \right| 0 \right\rangle \right|^2 \frac{dq}{q^3} \tag{149,2}$$

($d\sigma_n$ è ricavata dalla (148,9)). Cosí come nella deduzione della (148,23), escludiamo dalla considerazione la regione degli angoli molto piccoli e supponiamo ancora che $1 \gg \vartheta \gg (v_0/v)^2$; allora q non dipende dall'energia trasferita e la somma su n si può calcolare in forma generale.

La somma va calcolata applicando *il teorema di somma* che si deduce come segue. Gli elementi di matrice di una certa grandezza f (funzione delle coordinate) e della sua derivata rispetto al tempo $\dot{f}$ sono legati dalla formula

$$(\dot{f})_{0n} = -\frac{i}{\hbar}(E_n - E_0)\, f_{0n}. \tag{149,3}$$

---

[1]) Se l'elettrone attraversa un gas, la diffusione da parte dei diversi atomi avviene indipendentemente, e la grandezza $N\, d\varkappa$ (N è il numero di atomi nell'unità di volume del gas) è l'energia perduta dall'elettrone per unità di percorso negli urti che lo deflettono nell'elemento di angolo solido dato.

Quindi si ha

$$\sum_n (E_n - E_0) \, | f_{0n} |^2 = \sum_n (E_n - E_0) \, f_{0n} \, (f_{0n})^* =$$

$$= \sum_n (E_n - E_0) \, f_{0n} \, (f^+)_{0n} = i\hbar \sum_n (\dot{f})_{0n} \, (f^+)_{n0} = i\hbar \, (\dot{f} f^+)_{00}.$$

Le funzioni d'onda degli stati stazionari dell'atomo si possono scegliere reali. Allora gli elementi di matrice della funzione delle coordinate f sono legati dalla relazione $f_{0n} = f_{n0}$, e per gli elementi di matrice (149,3) si ha, rispettivamente, $(\dot{f})_{0n} = -(\dot{f})_{n0}$. Quindi la somma considerata si può anche scrivere nella forma

$$-i\hbar \sum_n (f^+)_{0n} \, (\dot{f})_{n0} = -i\hbar \, (f^+ \dot{f})_{00}.$$

Prendendo la semisomma delle due espressioni, otteniamo il teorema cercato

$$\sum_n (E_n - E_0) \, | f_{0n} |^2 = \frac{i\hbar}{2} \, (\dot{f} f^+ - f^+ \dot{f})_{00}. \qquad (149,4)$$

Applichiamo questo teorema alla grandezza $f = \sum_a e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a}$. Conformemente alla (19,2), la sua derivata rispetto al tempo sarà rappresentata dall'operatore

$$\hat{\dot{f}} = -\frac{\hbar}{2m} \sum_a [e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a} (\mathbf{q}\nabla_a) + (\mathbf{q}\nabla_a) \, e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a}].$$

Calcolando, si ottiene

$$\hat{\dot{f}} \hat{f}^+ - \hat{f}^+ \hat{\dot{f}} = -\frac{i\hbar}{m} q^2 Z.$$

Sostituendo nella (149,4), otteniamo la formula

$$\sum_n \frac{2m}{\hbar^2 q^2} (E_n - E_0) \, | \langle n | \sum_a e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a} | 0 \rangle |^2 = Z, \qquad (149,5)$$

che realizza la somma che ci occorre[1]).

Cosí, troviamo per il rallentamento efficace differenziale la formula

$$d\varkappa = 4\pi \frac{Ze^4}{mv^2} \frac{dq}{q} = \frac{2Ze^4}{mv^2} \frac{do}{\vartheta^2}. \qquad (149,6)$$

---

[1]) Nel dedurre questa relazione non abbiamo usato da nessuna parte il fatto che lo stato indicato con l'indice 0 è lo stato fondamentale dell'atomo. Quindi essa è valida per qualsiasi stato iniziale.

Il dominio della sua applicabilità è data dalla disuguaglianza $(v_0/v)^2 \ll \vartheta \ll 1$, cioè $v_0/v \ll a_0 q \ll v/v_0$.

Inoltre, determiniamo il rallentamento efficace totale $\varkappa(q_1)$ per tutti gli urti accompagnati da trasferimento di quantità di moto non superiore a un certo valore di q_1 tale che $v_0/v \ll a_0 q_1 \ll v/v_0$:

$$\varkappa(q_1) = \sum_n \int_{q_{\min}}^{q_1} (E_n - E_0)\, d\sigma_n; \tag{149,7}$$

$q_{\min}$ è dato dalla formula (148,11). Non si può portare il segno di integrale fuori del segno di somma, in quanto $q_{\min}$ dipende da n.

Dividiamo l'intervallo di integrazione in due parti: da $q_{\min}$ a q_0 e da q_0 a q_1, dove q_0 è un valore di q tale che $v_0/v \ll q_0 a_0 \ll 1$. Allora, in tutto l'intervallo di integrazione da $q_{\min}$, si può usare per $d\sigma_n$ l'espressione (148,14):

$$\varkappa(q_0) = 8\pi \left(\frac{e}{\hbar v}\right)^2 \sum_n |\langle n | d_x | 0\rangle|^2 (E_n - E_0) \int_{q_{\text{minimo}}}^{q_0} \frac{dq}{q},$$

da cui

$$\varkappa(q_0) = 8\pi \left(\frac{e}{\hbar v}\right)^2 \sum_n |\langle n | d_x | 0\rangle|^2 (E_n - E_0) \ln \frac{q_0 \hbar v}{E_n - E_0}. \tag{149,8}$$

Nell'intervallo da q_0 a q_1, si può prima sommare su n e ottenere per $d\varkappa$ l'espressione (149,6) che dopo integrazione in dq dà

$$\varkappa(q_1) - \varkappa(q_0) = 4\pi \frac{Ze^4}{mv^2} \ln \frac{q_1}{q_0}. \tag{149,9}$$

Per trasformare le espressioni ottenute, serviamoci del teorema di somma che si deduce dalla formula (149,4) ponendovi

$$\hat{f} = \frac{d_x}{e} = \sum_a x_a, \qquad \hat{\dot{f}} = \frac{1}{m} \sum_a \hat{p}_{xa}.$$

La commutazione di $\hat{f}^+$ con $\dot{f}$ dà ($\hat{f}^+$ coincide qui con f) $\hat{\dot{f}}\hat{f}^+ - \hat{f}^+\hat{\dot{f}} = -\frac{i\hbar}{m} Z$, cosicché[1])

$$\sum_n N_{0n} \equiv \sum_n \frac{2m}{(e\hbar)^2} (E_n - E_0) |\langle n | d_x | 0\rangle|^2 = Z. \tag{149,10}$$

Le grandezze N_{0n} sono dette *intensità degli oscillatori* per le transizioni corrispondenti.

[1]) L'osservazione fatta in merito alla (149,5) vale anche per questa relazione.

Introduciamo una energia atomica media I definita dalla formula

$$\ln I = \frac{\sum_n N_{0n} \ln (E_n - E_0)}{\sum_n N_{0n}} = \frac{1}{Z} \sum_n N_{0n} \ln (E_n - E_0). \qquad (149,11)$$

Usando la (149,10), la formula (149,8) si può riscrivere come segue: $\varkappa(q_0) = \frac{4\pi Z e^4}{mv^2} \ln \frac{q_0 \hbar v}{I}$. Sommando con la (149,9), otteniamo finalmente

$$\varkappa(q_1) = \frac{4\pi Z e^4}{mv^2} \ln \frac{q_1 \hbar v}{I}. \qquad (149,12)$$

Questa formula contiene una sola costante caratteristica dell'atomo considerato[1]).

Esprimendo q_1 in funzione dell'angolo di diffusione ϑ_1 secondo $q_1 = mv\vartheta_1/\hbar$, otteniamo il rallentamento efficace nella diffusione in tutti gli angoli $\vartheta \leqslant \vartheta_1$:

$$\varkappa(\vartheta_1) = 4\pi \frac{Ze^4}{mv^2} \ln \frac{mv^2\vartheta_1}{I}. \qquad (149,13)$$

Se $q_1 a_0 \gg 1$ (cioè $\vartheta_1 \gg v_0/v$), $\varkappa$ si può esprimere in funzione dell'energia massima trasferita dall'elettrone incidente sull'atomo. Nel paragrafo precedente è stato rilevato che per $qa_0 \gg 1$ si ha una ionizzazione dell'atomo, praticamente tutta la quantità di moto $\hbar\mathbf{q}$ e l'energia vengono trasferite a un elettrone atomico. Quindi $\hbar\mathbf{q}$ e ε sono legate fra di loro come la quantità di moto e l'energia dell'elettrone, cioè $\varepsilon = \hbar^2 q^2/2m$. Sostituendo $q_1^2 = 2m\varepsilon_1/\hbar^2$ nella (149,12) otteniamo il rallentamento efficace per gli urti accompagnati da trasferimento di energia $\varepsilon \leqslant \varepsilon_1$:

$$\varkappa(\varepsilon_1) = \frac{2\pi Z e^4}{mv^2} \ln \frac{2m\varepsilon_1 v^2}{I^2}. \qquad (149,14)$$

Per concludere facciamo l'osservazione seguente. I livelli energetici dello spettro discreto di un atomo sono legati essenzialmente con le eccitazioni di un elettrone (esterno); già l'eccitazione di due elettroni richiede di norma un'energia sufficiente per la ionizzazione dell'atomo. Quindi nella somma delle intensità degli oscillatori le

---

[1]) Per l'idrogeno $I = 0{,}55 me^4/\hbar^2 = 14{,}9\ eV$. Per gli atomi pesanti si può avere una buona approssimazione calcolando la costante I con il metodo di Tohmas-Fermi. È facile stabilire la dipendenza dei valori cosí calcolati di I da Z. Nel caso quasi-classico, alle differenze dei livelli energetici corrispondono le frequenze proprie del sistema di particelle. La frequenza propria media di un atomo è dell'ordine di grandezza di v_0/a_0; possiamo quindi concludere che $I \sim \hbar v_0/a_0$. Nel modello di Thomas-Fermi le velocità degli elettroni atomici dipendono da Z come $Z^{2/3}$ e le dimensioni dell'atomo come $Z^{-1/3}$. Troviamo cosí che I deve essere proporzionale a Z : I = costante$\cdot Z$. Partendo da dati sperimentali si può concludere che costante $\sim 10\ eV$.

transizioni negli stati dello spettro discreto costituiscono solo una frazione dell'ordine dell'unità mentre le transizioni con ionizzazione sono dell'ordine di Z. Ne segue che ai fini del rallentamento (con atomi pesanti) i piú importanti sono gli urti con ionizzazione.

PROBLEMA

Determinare il rallentamento efficace totale di un elettrone da parte dell'atomo d'idrogeno ($I = 0{,}55$ unità atomiche); quando le energie trasmesse sono grandi l'elettrone piú veloce tra due collidenti va preso come primario.

Soluzione. Quando l'elettrone primario e l'elettrone secondario acquistano dopo l'urto energie comparabili, occorre tener conto dell'effetto di scambio. Quindi per il rallentamento con trasferimento di energia da un certo valore ε_1 ($1 \ll \varepsilon_1 \ll v^2$) al massimo $\varepsilon_{max} = E/2 = v^2/4$ (secondo la nostra definizione dell'elettrone primario!) bisogna usare la sezione d'urto efficace (148,17):

$$\varkappa(\varepsilon_{max}) - \varkappa(\varepsilon_1) = \frac{\pi}{E}\int_{\varepsilon_1}^{E/2} \varepsilon\left[\frac{1}{\varepsilon^2} + \frac{1}{(E-\varepsilon)^2} - \frac{1}{\varepsilon(E-\varepsilon)}\right] d\varepsilon = \frac{\pi}{E}\left(\ln\frac{E}{8\pi} + 1\right).$$

Sommando con la (149,14), otteniamo[1])

$$\varkappa = \frac{4\pi}{v^2}\ln\left(\frac{v^2}{2I}\sqrt{\frac{e}{2}}\right) = \frac{4\pi}{v^2}\ln\frac{v^2}{1{,}3}$$

(in unità atomiche).

150. Urti anelastici di particelle pesanti con atomi

La condizione di applicabilità dell'approssimazione di Born agli urti di particelle pesanti con atomi, espressa in funzione della velocità della particella, resta la stessa trovata per gli elettroni: $v \gg v_0$. Ciò risulta direttamente dalla condizione generale (126,2) di applicabilità della teoria delle perturbazioni, $Ua_0/\hbar v \ll 1$, osservando che la massa della particella non entra in quest'ultima, e $Ua_0/\hbar$ è una grandezza dell'ordine delle velocità degli elettroni atomici.

Nel sistema di coordinate in cui il centro di inerzia dell'atomo e della particella è in quiete, la sezione d'urto è determinata dalla formula generale (148,3) (dove ora con m bisogna intendere la massa ridotta della particella e dell'atomo). È piú comodo, però, considerare l'urto nel sistema di coordinate in cui è in quiete (prima dell'urto) l'atomo diffusore. Partiamo a tale scopo dalla formula (148,1); nel sistema di riferimento in cui l'atomo prima dell'urto è in quiete la variabile indipendente della funzione δ, che esprime la legge di conservazione dell'energia ha la forma

$$\frac{p'^2}{2M} - \frac{p^2}{2M} + \frac{(\mathbf{p}'-\mathbf{p})^2}{2M_a} + E_n - E_0, \qquad (150,1)$$

[1]) Negli urti di un positone con un atomo d'idrogeno l'effetto di scambio manca, e il rallentamento totale si ottiene semplicemente sostituendo nella (149,14) $\varepsilon_{max} = E = v^2/2$ a ε_1: $\varkappa = \frac{4\pi}{v^2}\ln\frac{v^2}{0{,}55}$.

dove M è la massa della particella incidente, M_a la massa dell'atomo; il terzo termine rappresenta l'energia cinetica di rinculo dell'atomo (che nell'urto con un elettrone) si potrebbe completamente trascurare).

Quando una particella veloce pesante entra in collisione con un atomo, la variazione della quantità di moto della particella è quasi sempre piccola rispetto alla sua quantità di moto iniziale. Se questa condizione è osservata, si può trascurare l'energia di rinculo dell'atomo nella variabile indipendente della funzione δ, dopo di che ritroviamo precisamente la formula (148,3) nella quale occorre solo sostituire m con la massa M della particella incidente (e non con la massa ridotta della particella e dell'atomo!). Tenendo presente che il trasferimento di quantità di moto è supposto piccolo rispetto alla quantità di moto iniziale, poniamo $p \approx p'$; otteniamo cosí per la sezione d'urto nel sistema di riferimento dove l'atomo prima dell'urto è in quiete la formula

$$d\sigma_n = \frac{M^2}{4\pi^2\hbar^4} \left| \int\int U e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \psi_n^* \psi_0 \, d\tau \, dV \right|^2 do. \qquad (150,2)$$

Tenendo conto che la carica della particella può essere differente da quella dell'elettrone, scriviamo ze^2 in luogo di e^2, dove ze è la carica della particella incidente. La formula generale per la diffusione anelastica scritta nella forma (148,9) è

$$d\sigma_n = 8\pi \left(\frac{ze^2}{\hbar v}\right)^2 |\langle n | \sum_a e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a} | 0\rangle|^2 \frac{dq}{q^3}, \qquad (150,3)$$

e non contiene la massa della particella. Ne segue che tutte le altre formule che se ne deducono restano applicabili anche agli urti di particelle pesanti qualora queste formule siano espresse mediante v e q.

È facile capire come devono essere modificate le formule espresse in funzione dell'angolo di diffusione ϑ (angolo di deflessione di una particella pesante collidente con un atomo). Osserviamo preliminarmente a tale scopo che nell'urto anelastico di una particella pesante l'angolo ϑ è sempre piccolo. Infatti, quando il trasferimento di quantità di moto è grande (rispetto alle quantità di moto degli elettroni atomici), si può considerare l'urto anelastico con un atomo come urto elastico con gli elettroni liberi; ma nell'urto di una particella pesante con una particella leggera (elettrone), la prima quasi non viene deflessa. In altre parole, la quantità di moto trasferita dalla particella pesante all'atomo è piccola rispetto alla quantità di moto iniziale della particella (fa eccezione la diffusione elastica ad angoli grandi, che, però, è poco probabile).

Pertanto in tutto l'intervallo angolare si può porre

$$q = \frac{1}{\hbar}\sqrt{\left(\frac{E_n - E_0}{v}\right)^2 + (Mv\vartheta)^2} \tag{150,4}$$

(che di fatto si riduce dappertutto a

$$q\hbar \approx Mv\vartheta \tag{150,5}$$

tranne che per gli angoli troppo piccoli). D'altro canto, nel considerare gli urti degli elettroni con gli atomi abbiamo scritto (per angoli piccoli)

$$q = \frac{1}{\hbar}\sqrt{\left(\frac{E_n - E_0}{v}\right)^2 + (mv\vartheta)^2}.$$

Il confronto di queste due espressioni consente di concludere che le formule ottenute per gli urti degli elettroni con gli atomi, espresse in funzione della velocità e dell'angolo di deflessione, si trasformano nelle formule per gli urti delle particelle pesanti sostituendo dappertutto (compreso l'elemento di angolo solido $do = 2\pi \operatorname{sen} \vartheta\, d\vartheta \approx \approx 2\pi\vartheta\, d\vartheta$):

$$\vartheta \to \frac{M}{m}\vartheta, \tag{150,6}$$

per la stessa velocità v della particella incidente. Qualitativamente, questo significa che tutto il quadro della diffusione ad angoli piccoli risulta contratto (per una velocità data) nel rapporto m/M.

Le regole ottenute si riferiscono anche alla diffusione elastica ad angoli piccoli. Eseguendo la trasformazione (150,6) nella (139,4) con $\vartheta \ll 1$, otteniamo la sezione d'urto

$$d\sigma_e = 8\pi\left(\frac{ze^2}{Mv^2}\right)^2\left[Z - F\left(\frac{Mv\vartheta}{\hbar}\right)\right]^2 \frac{d\vartheta}{\vartheta^3}. \tag{150,7}$$

Per quanto riguarda la diffusione elastica di particelle pesanti ad angoli $\vartheta \sim 1$, essa si riduce alla diffusione di Rutherford da parte del nucleo dell'atomo.

La diffusione anelastica con ionizzazione dell'atomo nel caso di grande trasferimento di quantità di moto richiede un esame particolare. Contrariamente a quanto abbiamo visto nella ionizzazione mediante un elettrone, è ovvio che non si ha qui alcun effetto di scambio. Per le particelle pesanti, la caratteristica principale è che un grande trasferimento di quantità di moto ($qa_0 \gg 1$) non significa affatto deflessione ad angolo grande; ϑ resta sempre piccolo. La sezione d'urto per la ionizzazione con emissione di un elettrone con energia compresa fra ε e $\varepsilon + d\varepsilon$ si deduce direttamente dalla formula (148,25) che scriviamo come segue

$$d\sigma_r = 8\pi\left(\frac{ze^2}{\hbar v}\right)^2 Z\frac{dq}{q^3}$$

e poniamo $\hbar^2 q^2/2m = \varepsilon$ (tutta la quantità di moto $\hbar\mathbf{q}$ è trasferita a un elettrone atomico). Questo ci dà

$$d\sigma_\varepsilon = \frac{2\pi Z z^2 e^4}{mv^2}\frac{d\varepsilon}{\varepsilon^2}. \tag{150,8}$$

Nell'urto di particelle pesanti con atomi, presentano un interesse particolare le sezioni d'urto integrali e i rallentamenti efficaci. La sezione totale di diffusione anelastica è data dalla formula (148,26). Il rallentamento efficace totale si ottiene sostituendo a q_1 nella (149,12) il trasferimento massimo possibile di quantità di moto $q_{\max}$. Quest'ultimo si esprime facilmente in funzione della velocità della particella nel modo seguente. Poiché $\hbar q_{\max}$ è ancora piccola rispetto alla quantità di moto iniziale Mv della particella, la variazione dell'energia di quest'ultima è legata alla variazione della quantità di moto dalla relazione $\Delta E = \mathbf{v}\cdot\hbar\mathbf{q}$. D'altro canto, essendo grande il trasferimento di quantità di moto, tutta questa energia è principalmente comunicata a un elettrone atomico, e quindi possiamo scrivere

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} = \hbar\mathbf{v}\mathbf{q} \leqslant \hbar v q.$$

Da qui abbiamo $\hbar q \leqslant 2mv$, cioè

$$\hbar q_{\max} = 2mv, \qquad \varepsilon_{\max} = 2mv^2. \tag{150,9}$$

Notiamo che l'angolo massimo di deflessione di una particella nella diffusione anelastica è

$$\vartheta_{\max} = \frac{\hbar q_{\max}}{Mv} = \frac{2m}{M}.$$

Sostituendo la (150,9) nella (149,12), otteniamo il rallentamento efficace totale di una particella pesante:

$$\varkappa = \frac{4\pi Z z^2 e^4}{mv^2}\ln\frac{2mv^2}{I}. \tag{150,10}$$

§ 151. *Diffusione di neutroni*

In una serie di problemi fisici relativi alla teoria degli urti si rende necessario chiarire l'influenza che sul processo di diffusione viene esercitata dal moto proprio dei centri diffusori. In determinate condizioni, per la soluzione di tali problemi è possibile applicare un'originale teoria delle perturbazioni sviluppata da Fermi (1936), valida anche quando la teoria delle perturbazioni possa essere anche inapplicabile alla diffusione da parte di ogni centro preso singolarmente. Un problema di questo genere è dato, in particolare, dalla diffusione di neutroni lenti da parte di un sistema di atomi, per esempio, da parte di una molecola. Per fissare le idee, nel seguito parleremo precisamente di questo problema.

Gli elettroni praticamente non fanno deflettere i neutroni, cosicché la diffusione è interamente dovuta ai nuclei[1]). Supponiamo che l'ampiezza di diffusione da parte di un singolo nucleo sia piccola rispetto alle distanze interatomiche. Allora l'ampiezza di un'onda diffusa da ogni nucleo della molecola diventa piccola già nei punti in cui si trovano gli altri nuclei. In queste condizioni, l'ampiezza di diffusione da parte della molecola si riduce alla somma delle ampiezze di diffusione da parte dei singoli nuclei.

La teoria delle perturbazioni è in generale inapplicabile all'urto di un neutrone con un nucleo; benché il raggio d'azione delle forze nucleari sia piccolo, nei limiti di questo raggio esse sono molto grandi. È importante, però, che l'ampiezza di diffusione di un neutrone lento (la lunghezza d'onda del neutrone è grande rispetto alle dimensioni del nucleo) è una grandezza costante indipendente dalla velocità. Sia f_a l'ampiezza di diffusione da parte del nucleo a; $|f_a|^2\, do$ è la sezione differenziale di diffusione elastica del neutrone da parte di un nucleo libero (nel sistema del loro baricentro).

Un'ampiezza costante può essere formalmente ottenuta dalla teoria delle perturbazioni descrivendo l'interazione del neutrone con il nucleo con l'energia potenziale « puntiforme »

$$U(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{M} f\delta(\mathbf{r}), \tag{151,1}$$

dove M è la massa ridotta del neutrone e del nucleo. Sostituendo questa espressione nella formula di Born (126,4), la funzione δ trasforma l'integrale in una grandezza costante non dipendente da $\mathbf{q}$. Il « campo » $U(\mathbf{r})$ cosí determinato si chiama *pseudopotenziale*. Sottolineiamo che la possibilità della sua introduzione è dovuta appunto alla costanza di f. Nel caso generale in cui l'energia del neutrone è arbitraria, l'ampiezza di diffusione dipende dalla quantità di moto iniziale e finale, $\mathbf{p}$ e $\mathbf{p}'$, separatamente, e non soltanto dalla loro differenza $\mathbf{q}$; fra l'altro, l'ampiezza calcolata con l'approssimazione di Born può dipendere solo da $\mathbf{q}$[2]).

Se il nucleo diffusore compie un dato movimento (per esempio, le oscillazioni nella molecola), l'interazione (151,1), mediata rispetto a questo movimento, si « espande » su una regione con dimensioni, in generale, grandi rispetto all'ampiezza di diffusione f. Per tale intera-

---

[1]) Si suppone anche che la molecola non abbia momento magnetico. In caso contrario si ha anche un effetto di diffusione specifico legata alle interazioni dei momenti magnetici della molecola e del neutrone.

[2]) Sottolineiamo anche che benché lo pseudopotenziale dia un valore esatto dell'ampiezza di diffusione nell'applicazione formale della teoria delle perturbazioni, ciò non significa affatto che la teoria delle perturbazioni sia effettivamente applicabile a tale campo. Al contrario, per una buca di potenziale con profondità U_0 tendente all'infinito secondo la legge $U_0 a^3 =$ costante (a è il raggio, tendente a zero, della buca, le condizioni (126,1), (126,2) non sono certamente soddisfatte.

zione « espansa » è soddisfatta la condizione (126,1) di applicabilità dell'approssimazione di Born.

Dunque, descriveremo l'interazione del neutrone con la molecola mediante lo pseudopotenziale

$$U(\mathbf{r}) = -2\pi\hbar^2 \sum_a \frac{f_a}{M_a} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a), \tag{151,2}$$

dove la somma è estesa a tutti i nuclei della molecola; $\mathbf{R}_a$ sono i loro raggi vettori, $\mathbf{r}$ è il raggio vettore del neutrone. Sostituendo questa espressione nella formula (148,3) della teoria delle perturbazioni (con la massa ridotta M_M della molecola e del neutrone, in luogo di m), otteniamo la formula seguente per la sezione di diffusione di un neutrone da parte di una molecola nel sistema del loro baricentro:

$$d\sigma_n = M_M^2 \frac{p'}{p} \left| \sum_a \frac{f_a}{M_a} \langle n | e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_a} | 0 \rangle \right|^2 do. \tag{151,3}$$

Gli elementi di matrice sono presi qui rispetto alle funzioni d'onda degli stati stazionari del movimento dei nuclei con energie E_0 e E_n, e le quantità di moto p e p' sono legate fra di loro dalla legge di conservazione dell'energia

$$\frac{p^2 - p'^2}{2M_M} = E_n - E_0.$$

La formula (151,3) descrive un urto anelastico accompagnato da un determinato cambiamento dello stato del movimento dei nuclei nella molecola (transizione $0 \to n$). Essa risolve il problema posto: a partire dalle ampiezze della diffusione dei neutroni da parte dei nuclei liberi (supposti noti) questa formula determina la sezione di diffusione da parte della molecola che tiene conto del moto proprio dei nuclei e degli effetti di interferenza della diffusione da parte dei diversi nuclei.

Se i nuclei hanno spin diverso da zero, occorre anche tener conto del fatto che le ampiezze di diffusione f_a dipendono dallo spin totale del nucleo diffusore e del neutrone. Ciò si può fare nel modo seguente.

Lo spin totale del nucleo e del neutrone può assumere due valori: $j_a = i_a \pm 1/2$, dove i_a è lo spin del nucleo; indichiamo con f_a^+ e f_a^- i valori corrispondenti dell'ampiezza di diffusione. Formiamo l'operatore di spin i cui autovalori, per determinati valori di j_a, siano uguali rispettivamente a f_a^+ e f_a^-. Tale è l'operatore

$$\hat{f}_a = a_a + b_a \hat{\mathbf{s}}\, \hat{\mathbf{i}}_a, \tag{151,4}$$

dove $\hat{\mathbf{i}}_a$ e $\hat{\mathbf{s}}$ sono gli operatori degli spin del nucleo e del neutrone, e i coefficienti a_a e b_a sono dati dalle formule

$$a_a = \frac{1}{2i_a+1}\left[(i_a+1)\, f_a^+ + i_a f_a^-\right],$$

$$b_a = \frac{2}{2i_a+1}\,(f_a^+ - f_a^-). \qquad (151,5)$$

È facile convincersi di questo osservando che per un dato valore di j l'autovalore dell'operatore $\hat{\mathbf{i}}\,\hat{\mathbf{s}}$ è

$$\mathbf{si} = \frac{1}{2}\left[j\,(j+1) - i\,(i+1) - \frac{3}{4}\right].$$

Gli operatori (151,4) vanno sostituiti nella formula (151,3) in luogo di f_a, prendendone gli elementi di matrice corrispondenti alla transizione considerata. Se i neutroni incidenti e i nuclei bersaglio non sono polarizzati, la sezione di diffusione deve essere mediata in modo appropriato.

PROBLEMI

1. Prendere la media della formula (151,3) supponendo le direzioni degli spin dei neutroni e dei nuclei distribuite in modo del tutto casuale. Tutti i nuclei della molecola sono diversi.

Soluzione. Le medie rispetto alle direzioni degli spin dei neutroni e dei nuclei sono indipendenti, e ciascuno di essi nella operazione media si annulla; si ha quindi $\overline{\mathbf{si}_a} = 0$. Se la molecola non contiene atomi identici, l'interazione di scambio degli spin nucleari manca e, poiché la loro interazione diretta è trascurabile, si può ritenere che le direzioni degli spin dei diversi nuclei nella molecola sono indipendenti, perciò nella mediazione si annullano anche prodotti della forma $(\mathbf{si}_1)\,(\mathbf{si}_2)$. Quanto ai quadrati $(\mathbf{si})^2$, si ha

$$\overline{(\mathbf{si})^2} = \frac{1}{3}\,\mathbf{s}^2\mathbf{i}^2 = \frac{s\,(s+1)\,i\,(i+1)}{3} = \frac{i\,(i+1)}{4}.$$

Per la sezione d'urto mediata otteniamo finalmente l'espressione seguente:

$$d\sigma_n = M_M^2 \frac{p'}{p}\left\{\left|\sum_a \frac{a_a}{M_a}\langle n\,|\,e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_a}\,|\,0\rangle\right|^2 + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{4}\sum_a \frac{i_a\,(i_a+1)}{M_a^2}\, b_a^2\,|\langle n\,|\,e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_a}\,|\,0\rangle|^2\right\} do.$$

2. Applicare la formula (151,3) alla diffusione di neutroni lenti da parte del para- e dell'ortoidrogeno (*J. Schwinger, E. Teller*, 1937).

Soluzione. Prima del calcolo degli elementi di matrice degli operatori di spin, l'espressione (151,3) per la diffusione da parte della molecola H_2 ha la forma

$$d\sigma_n = \frac{16p'}{9p}\,|\,a\,\langle n\,|\,e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}/2} + e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}/2}\,|\,0\rangle + b\hat{s}\,\langle n\,|\,\hat{\mathbf{i}}_1 e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}/2} + \hat{\mathbf{i}}_2 e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}/2}\,|\,0\rangle\,|^2\, do, \qquad (1)$$

$$a = \frac{1}{4}\,(3f^+ + f^-), \qquad b = f^+ - f^-$$

($\pm$r/2 sono i raggi vettori dei due nuclei della molecola rispetto al loro baricentro).

Gli stati rotazionali e vibrazionali della molecola sono determinati dai numeri quantici K, M_K, v (l'insieme di questi numeri va inteso come n nella (1)). Nello stato elettronico fondamentale della molecola H_2 i valori pari di K sono possibili solo per spin nucleare totale $I = 0$ (paraidrogeno), e i valori dispari di K per $I = 1$ (ortoidrogeno) (vedi § 86). Occorre quindi distinguere due casi: 1) le transizioni fra gli stati rotazionali con la stessa parità di K sono possibili solo senza variazione di I (transizioni orto-orto e para-para); 2) le transizioni fra stati con parità diversa di K sono possibili solo con variazione di I (transizioni orto-para e para-orto).

Nel primo caso si ha

$$\langle n \mid e^{-i\mathbf{qr}/2} \mid 0\rangle = \langle n \mid e^{i\mathbf{qr}/2} \mid 0\rangle = \langle n \mid \cos\frac{\mathbf{qr}}{2} \mid 0\rangle$$

(è da ricordare che la funzione d'onda rotazionale si moltiplica per $(-1)^K$ se $\mathbf{r}$ cambia di segno). L'operatore di spin nella (1) si trasforma allora in $2a + b\hat{s}\,\hat{\mathbf{I}}$, dove $\mathbf{I} = \mathbf{i}_1 + \mathbf{i}_2$. Questo operatore è diagonale rispetto a I conformemente a quanto detto sopra. Il quadrato $(2a + b\mathbf{sI})^2$ va mediato come nel problema 1 e dà

$$4a^2 + \frac{b^2}{4} I(I+1).$$

Otteniamo finalmente

$$d\sigma_n = \frac{4p'}{9p} \left| \langle n \mid \cos\frac{\mathbf{qr}}{2} \mid 0\rangle \right|^2 \{(3f^+ + f^-)^2 + I(I+1)(f^+ - f^-)^2\}\, do. \qquad (2)$$

Nel secondo caso si ha

$$\langle n \mid e^{i\mathbf{qr}/2} \mid 0\rangle = -\langle n \mid e^{-i\mathbf{qr}/2} \mid 0\rangle = i\,\langle n \mid \operatorname{sen}\frac{\mathbf{qr}}{2} \mid 0\rangle,$$

e l'operatore di spin nella (1) si riduce a $\hat{\mathbf{s}}\,(\mathbf{i}_1 - \mathbf{i}_2)$; esso ha solo gli elementi di matrice non diagonali rispetto a I. Il quadrato del modulo di questi elementi, sommato su tutti i valori possibili della proiezione dello spin totale $\mathbf{I}'$ nello stato finale, va calcolato come la media (elemento diagonale) del quadrato $(\mathbf{s}, \mathbf{i}_1 - \mathbf{i}_2)^2$ (vedi nota alla pag. 678) ed è uguale a

$$\overline{(s,\ \mathbf{i}_1 - \mathbf{i}_2)^2} = \frac{1}{3}\,\frac{3}{4}\,\overline{(\mathbf{i}_1 - \mathbf{i}_2)^2} = \frac{1}{4}\,(2\mathbf{i}_1^2 + 2\mathbf{i}_2^2 - \mathbf{I}^2) = \frac{1}{4}\,[3 - I(I+1)].$$

Otteniamo finalmente

$$d\sigma_n = (1)\,(3)\,\frac{4p'}{9p} \left| \langle n \mid \operatorname{sen}\frac{\mathbf{qr}}{2} \mid 0\rangle \right|^2 (f^+ - f^-)^2\, do, \qquad (3)$$

dove il coefficiente (1) è relativo alle transizioni orto-para, e il coefficiente (3) alle transizioni para-orto.

Se i neutroni sono cosí lenti che la loro lunghezza d'onda è grande anche rispetto alle dimensioni della molecola, negli elementi di matrice (2) e (3) si può allora porre $\cos(\mathbf{qr}/2) = 1$, $\operatorname{sen}(\mathbf{qr}/2) = 0$, dopo di che tutti essi si annullano, eccetto l'elemento diagonale 00; è naturale che in queste condizioni è possibile la sola diffusione elastica. La sezione di diffusione elastica in questo caso è

$$d\sigma_e = \frac{4}{9}\,[(3f^+ + f^-) + I(I+1)(f^+ - f^-)^2]\, do.$$

3. Determinare la sezione di diffusione dei neutroni da parte di un protone legato, considerato come un oscillatore spaziale isotropo con frequenza ω (*E. Fermi*, 1936).

Soluzione. Considerando il protone come oscillante attorno ad un punto fisso nello spazio, dobbiamo porre nella formula (151,3), secondo il senso stesso della sua deduzione, $M_M = M$ ed $M_a = M/2$ (M è la massa del protone). Allora

$$d\sigma_n = \frac{p'}{p}\frac{\sigma_0}{\pi}\sum\left|\int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}\psi_{000}(\mathbf{r})\,\psi_{n_1n_2n_3}(\mathbf{r})\,dV\right|^2 do,$$

dove $\sigma_0 = 4\pi\,|f|^2$ è la sezione di diffusione da parte di un protone libero, e $\psi_{n_1n_2n_3}$ le autofunzioni dell'oscillatore spaziale, corrispondenti ai livelli energetici $E_n = \hbar\omega\,(n + 3/2)$; la somma è estesa a tutti i valori di n_1, n_2, n_3 con somma data $n_1 + n_2 + n_3 = n$. Le funzioni $\psi_{n_1n_2n_3}$ sono i prodotti delle funzioni d'onda dei tre oscillatori lineari (vedi problema 4, § 33). Quindi l'integrale che ci occorre si fattorizza in prodotto di tre integrali della forma

$$\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{iq_xx}{2}-\frac{\alpha^2x^2}{2}-\frac{\alpha^2x^2}{2}\right)H_{n_1}(\alpha x)\,dx$$

($\alpha = \sqrt{M\omega/\hbar}$), che si calcolano sostituendo a $H_n(x)$ la sua espressione (a, 4) e integrando n volte per parti. Si ottiene finalmente

$$d\sigma_n = \frac{1}{\pi}\frac{v'}{v}\frac{\sigma_0}{2^n\alpha^{2n}}\sum\frac{q_x^{2n_1}q_y^{2n_2}q_z^{2n_3}}{n_1!\,n_2!\,n_3!}\exp\left(-\frac{q^2}{2\alpha^2}\right)do.$$

La somma si esegue secondo la formula binomiale, e si ottiene finalmente

$$d\sigma_n = \frac{\sigma_0}{\pi n!}\sqrt{\frac{E'}{E}}\left(\frac{q^2}{2\alpha^2}\right)^n\exp\left(-\frac{q^2}{2\alpha^2}\right)do.$$

In particolare, la sezione di diffusione elastica ($n = 0$, $E = E'$) è

$$d\sigma_e = \frac{\sigma_0}{\pi}\exp\left(-\frac{q^2}{2\alpha^2}\right)do,$$

$$\sigma_e = \sigma_0\frac{\hbar\omega}{F}\left[1-\exp\left(-\frac{4E}{\hbar\omega}\right)\right].$$

Per $E/\hbar\omega \to 0$: $\sigma_e \to 4\sigma_0$.

§ 152. *Diffusione anelastica ad alte energie*

L'approssimazione di eiconale applicata nel § 131 al problema della diffusione reciproca di due particelle può essere generalizzata in modo tale da comprendere anche i processi (compresi quelli anelastici) che accompagnano gli urti di una particella veloce con un sistema di particelle « bersaglio » (*R. J. Glauber*, 1958).

In questa generalizzazione le ipotesi fondamentali restano le stesse. L'energia E della particella incidente è supposta cosí grande che $E \gg |U|$ e $ka \gg 1$, dove U è l'energia della sua interazione con le particelle bersaglio, e a il raggio di questa interazione. Si prende in considerazione la diffusione con trasferimento relativamente pic-

colo di quantità di moto: la variazione della quantità di moto $\hbar\mathbf{q}$ della particella incidente è piccola rispetto alla sua quantità di moto iniziale $\hbar\mathbf{k}$: $q \ll k$. Questa condizione implica ora non solo che l'angolo di diffusione sia piccolo ma che sia relativamente piccola anche l'energia ceduta.

Inoltre, supporremo che la velocità v della particella incidente sia grande rispetto alle velocità v_0 delle particelle bersaglio:

$$v \gg v_0. \tag{152,1}$$

Per la diffusione di particelle cariche da parte di atomi questa condizione equivale all'applicabilità dell'approssimazione di Born (cfr. §§ 148, 150): da $v \gg v_0$ segue automaticamente $|U| a/\hbar v \ll 1$; di conseguenza, la teoria qui sviluppata non si rende in questo caso necessaria. Un'altra situazione, però, si presenta per i bersagli nucleari nei quali le particelle sono legate non dalle forze coulombiane, ma da forze nucleari. In seguito, per fissare le idee, parleremo della diffusione di una particella veloce da parte di un nucleo[1]).

La condizione (152,1) permette di considerare il movimento della particella incidente per una data disposizione fissata dei nucleoni nel nucleo[2]). In altre parole, la funzione d'onda del sistema particella bersaglio può essere rappresentata nella forma

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots) = \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots)\, \Phi_i(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots). \tag{152,2}$$

Qui $\Phi_i(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots)$ è la funzione d'onda di un certo (i-esimo) stato interno del nucleo ($\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots$ sono i raggi vettori dei suoi nucleoni). Il fattore $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots)$ è la funzione d'onda della particella diffusa ($\mathbf{r}$ è il suo raggio vettore) per dati valori di $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots$ che fungono da parametri nell'equazione di Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \sum_a U_a(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)\right]\varphi = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\varphi, \tag{152,3}$$

dove $U_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)$ è l'energia di interazione della particella con l'a-esimo nucleone, $\hbar\mathbf{k}$ è la sua quantità di moto all'infinito[3]).

---

[1]) Per nuclei un po' pesanti la condizione (152,1) porta a velocità relativistiche v. Poiché in questo paragrafo esponiamo l'apparato formale nei limiti della teoria non relativistica, non ci occuperemo della questione della sua applicabilità effettiva ai vari processi di diffusione concreti.

[2]) Tale approssimazione è analoga a quella che costituisce la base della teoria delle molecole nella quale lo stato elettronico è considerato per una configurazione data dei nuclei.

[3]) Nella (152,3) si suppone che l'interazione della particella con il nucleo si riduca alla somma dell'interazione di essa con singoli nucleoni.

Trovando la soluzione dell'equazione (152,3) con la forma asintotica

$$\varphi = e^{i\mathbf{kr}} + F(\mathbf{n}', \mathbf{n}; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots)\frac{e^{ikr}}{r} \tag{152,4}$$

($\mathbf{n}' = \mathbf{r}/r$, $n = \mathbf{n}/k$), la funzione d'onda (152,2)

$$\psi = e^{i\mathbf{kr}}\Phi_i + F\Phi_i\frac{e^{ikr}}{r} \tag{152,5}$$

descriverà la diffusione da parte del nucleo che si trova (prima dell'urto) nel suo i-esimo stato: l'onda incidente $e^{i\mathbf{kr}}$ entra nella (152,5) moltiplicata per Φ_i. Il secondo termine nella (152,5) è l'onda diffusa. Ma questa espressione è conveniente per la determinazione dell'ampiezza di diffusione solo se la variazione dell'energia della particella incidente è sufficientemente piccola, cioè se è piccola la variazione dell'energia interna del nucleo; considerando il movimento della particella in un campo costante di nucleoni «fissi» (situazione cui corrisponde l'equazione (152,3)), trascuriamo quindi la possibile variazione dell'energia di questo movimento.

Per mettere in evidenza l'ampiezza di diffusione con un determinato cambiamento dello stato interno del nucleo, occorre rappresentare ψ nella forma

$$\psi = e^{i\mathbf{kr}}\Phi_i + \sum_f f_{fi}(\mathbf{n}', \mathbf{n})\,\Phi_f\frac{e^{ikr}}{r}, \tag{152,6}$$

dove la somma si prende sui vari stati del nucleo; allora $f_{fi}(\mathbf{n}', \mathbf{n})$ darà esattamente l'ampiezza di diffusione cercata con la data transizione del nucleo $i \to f$ come funzione dell'angolo di diffusione (angolo fra $\mathbf{n}$ e $\mathbf{n}'$). Confrontando la (152,6) con la (152,5), troviamo che

$$f_{fi}(\mathbf{n}', \mathbf{n}) = \int \Phi_f^* F \Phi_i\, d\tau, \tag{152,7}$$

dove $d\tau = d^3R_1\, d^3R_2 \ldots$ è l'elemento dello spazio delle configurazioni del nucleo. Sottolineiamo ancora che questa formula è applicabile solo per una differenza relativamente piccola delle energie degli stati i ed f.

La soluzione (152,4) dell'equazione (152,3) si trova con il procedimento descritto nel § 131[1]). Analogamente alla formula (131,7), abbiamo

---

[1]) È stato rilevato nel § 131 che l'espressione iniziale della funzione d'onda (131,4) è applicabile solo a distanze $z \ll ka^2$. Questa circostanza era inessenziale per le successive conclusioni tratte nel § 131. Ma nella diffusione da parte di un sistema di particelle (nucleo) essa comporta un'altra restrizione. È necessario che l'espressione (131,4) sia applicabile a tutto il volume del sistema diffusore, cioè deve essere $R_0 \ll ka^2$, dove R_0 è il raggio del nucleo (e a il raggio d'azione dei potenziali U).

$$F(\mathbf{n}', \mathbf{n}; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots) = \frac{k}{2\pi i} \int [S(\rho, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots) - 1]\, e^{-i\mathbf{q}\rho}\, d^2\rho \quad (152,8)$$

dove abbiamo introdotto le nòtazioni

$$S(\rho, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots) = \exp[2i\delta(\rho, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots)],$$

$$\delta(\rho, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots) = \sum_a \delta_a(\rho - \mathbf{R}_{a\perp}), \quad (152,9)$$

$$\delta_a(\rho - \mathbf{R}_{a\perp}) = -\frac{1}{2\hbar v} \int_{-\infty}^{\infty} U_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)\, dz.$$

Ricordiamo che ρ è la proiezione del raggio vettore $\mathbf{r}$ sul piano xy perpendicolare a $\mathbf{k}$ ($\mathbf{R}_{a\perp}$ è la proiezione del raggio vettore $\mathbf{R}_a$); $\hbar\mathbf{q} = \mathbf{p}' - \mathbf{p}$ è la variazione della quantità di moto della particella diffusa, e nella (152,8) ne entrano solo le sue componenti trasversali. Le funzioni δ_a determinano le ampiezze di diffusione elastica della particella da parte di singoli nucleoni liberi secondo la formula

$$f^{(a)} = \frac{k}{2\pi i} \int \{\exp[2i\delta_a(\rho)] - 1\}\, e^{-i\mathbf{q}\rho} d^2\rho. \quad (152,10)$$

Per $i = f$, dalle (152,7), (152,8) ricaviamo l'ampiezza di diffusione elastica da parte di un nucleo:

$$f_{ii}(\mathbf{n}', \mathbf{n}) = \frac{k}{2\pi i} \int [\overline{S}(\rho) - 1]\, e^{-i\mathbf{q}\rho} d^2\rho, \quad (152,11)$$

dove la soprallineatura significa la media rispetto allo stato interno del nucleo:

$$\overline{S}(\rho) = \int S(\rho, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots)\, |\Phi_i(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots)|^2\, d\tau. \quad (152,12)$$

Questa formula generalizza la precedente formula (131,7).

Ponendo nella (152,11) $\mathbf{n}' = \mathbf{n}$ e usando il teorema ottico (142,10), otteniamo la sezione totale di diffusione

$$\sigma_t = 2 \int (1 - \operatorname{Re} \overline{S})\, d^2\rho. \quad (152,13)$$

La sezione integrale di diffusione elastica σ_e si ottiene integrando $|f_{ii}|^2$ nelle direzioni di $\mathbf{n}'$. Per gli angoli di diffusione θ piccoli abbiamo $q \approx k\theta$, e l'elemento di angoli solidi è $do \approx d^2q/k^2$. Quindi

$$\sigma_e = \int |f_{ii}|^2 \frac{d^2q}{k^2}.$$

Rappresentando $f_{ii}^{*}f_{ii}$ con f_{ii} ricavata dalla (152,11) sotto forma di un integrale doppio (in $d^2\rho\, d^2\rho'$), integriamo in d^2q mediante la formula

$$\int e^{-iq(\rho-\rho')}d^2q = (2\pi^2)\,\delta(\rho-\rho'),$$

dopo di che la funzione δ si elimina integrando in $d^2\rho'$. Otteniamo finalmente

$$\sigma_e = \int |\bar{S}-1|^2\, d^2\rho. \qquad (152,14)$$

Infine, la sezione totale di reazioni è

$$\sigma_r = \sigma_t - \sigma_e = \int (1-|\bar{S}|^2)\, d^2\rho. \qquad (152,15)$$

Richiamiamo l'attenzione sulla corrispondenza fra le espressioni (152,13)-(152,15) e le formule generali (142,3)-(142,5). Passando nelle ultime dalla somma (su l grandi) all'integrazione in $d^2\rho$ (con $\rho = l/k$) e sostituendo S_l con la funzione $\bar{S}(\rho)$, otteniamo le (152,13)-(152,15).

PROBLEMI

1. Esprimere l'ampiezza di diffusione elastica di una particella veloce da parte di un deutone in funzione delle ampiezze di diffusione da parte di un protone e di un neutrone (*R. J. Glauber*, 1955).

Soluzione. Conformemente alla (152,11), l'ampiezza di diffusione elastica da parte di un deutone è

$$f^{(d)}(\mathbf{q}) = \frac{k}{2\pi i}\int |\psi_d(\mathbf{R})|^2 \left\{ \exp\left[2i\delta_n\left(\rho - \frac{\mathbf{R}_\perp}{2}\right) + 2i\delta_p\left(\rho + \frac{\mathbf{R}_\perp}{2}\right)\right] - 1 \right\} e^{-i\mathbf{q}\rho} d^3R\, d^2\rho. \qquad (1)$$

Qui $\psi_d(\mathbf{R})$ è la funzione d'onda del moto relativo del neutrone (n) e del protone (p) nel deutone; $\mathbf{R} = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_p$, e $\mathbf{R}_\perp$ è la proiezione di R sul piano perpendicolare al vettore d'onda $\mathbf{k}$ della particella incidente. Scriviamo la differenza fra parentesi graffe nell'equazione (1) nella forma

$$\exp(2i\delta_n + 2i\delta_p) - 1 = (e^{2i\delta_n}-1) + (e^{2i\delta_p}-1) + (e^{2i\delta_n}-1)(e^{2i\delta_p}-1).$$

Ora gli integrali si trasformano, tenendo conto della definizione di ampiezza di diffusione da parte di un neutrone ($f^{(n)}$) e di un protone ($f^{(p)}$), secondo la (152,10) e le formule inverse

$$\exp[2i\delta_a(\rho)] - 1 = \frac{2\pi i}{k}\int f^{(a)}(\mathbf{q})\, e^{i\mathbf{q}\rho}\frac{d^2q}{(2\pi)^2}.$$

Otteniamo finalmente

$$f^{(d)}(\mathbf{q}) = f^{(n)}(\mathbf{q})\,F(\mathbf{q}) + f^{(p)}(\mathbf{q})\,F(-\mathbf{q}) - \\ -\frac{1}{2\pi i k}\int F(2\mathbf{q}')\,f^{(n)}\left(\frac{\mathbf{q}}{2}+\mathbf{q}'\right) f^{(p)}\left(\frac{\mathbf{q}}{2}-\mathbf{q}'\right) d^2q', \qquad (2)$$

dove

$$F(\mathbf{q}) = \int |\psi_d(\mathbf{R})|^2 e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}/2} d^3R$$

è il fattore di forma del deutone.

Ponendo nella (2) $\mathbf{q} = 0$ (con $F(0) = 1$) e applicando il teorema ottico (142,10), troviamo la sezione d'urto di diffusione totale da parte del deutone:

$$\sigma_t^{(d)} = \sigma_t^{(n)} + \sigma_t^{(p)} + \frac{2}{k^2}\,\mathrm{Re}\int F(2\mathbf{q})\,f^{(n)}(\mathbf{q})\,f^{(p)}(-\mathbf{q})\,d^2q. \qquad (3)$$

☞ 2. Determinare la sezione d'urto di decadimento di un deutone veloce in neutrone e protone indipendenti nell'urto con un nucleo pesante assorbente; il raggio del nucleo R_0 è grande rispetto alla lunghezza d'onda del deutone ($kR_0 \gg 1$, $\hbar\mathbf{k}$ è la quantità di moto del deutone) e rispetto al raggio del deutone (*E. L. Feinberg*, 1954; *R. J. Glauber*, 1955; *A. I. Achiezer* e *A. G. Sitenko*, 1955).

Soluzione. Nei confronti dell'onda piana del deutone incidente il nucleo assorbente grande ($kR_0 \gg 1$) svolge il ruolo di uno schermo opaco sul quale l'onda subisce una diffrazione. La funzione d'onda dei deutoni incidenti è $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\psi_d(R)$, dove $\psi_d(R)$ è la funzione d'onda interna del deutone ($\mathbf{R} = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_p$) è il raggio vettore dal neutrone al protone nel deutone, $\mathbf{r} = (\mathbf{R}_n + \mathbf{R}_p)/2$ il raggio vettore del loro baricentro). La presenza del nucleo assorbente fa sì che viene « assorbita » parte di questa funzione, corrispondente alle coordinate trasversali del neutrone e del protone ($\boldsymbol{\rho}_n$ e $\boldsymbol{\rho}_p$) che vengono a trovarsi nella regione d'« ombra » del nucleo, cioè all'interno di un cerchio di raggio R_0. In altre parole, la funzione d'onda diventa

$$\psi = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} S(\boldsymbol{\rho}_n, \boldsymbol{\rho}_p)\,\psi_d(R),$$

dove $S = 1$ per $\rho_n, \rho_p \geqslant R_0$, e $S = 0$ se almeno ρ_n o ρ_p è minore di R [1]). Questa funzione (senza il fattore ψ_d) corrisponde all'espressione di un'onda incidente della forma (131,5) (è trascurata in essa la curvatura dovuta alla diffrazione dei raggi); quindi il fattore S ha lo stesso significato che nei §§ 131, 152.

In modo analogo alle (152,13), (152,14), la sezione di diffusione totale del deutone σ_t (che incorpora tutti i processi anelastici) e la sezione di diffusione elastica σ_e sono date dalle formule

$$\sigma_t = 2\int (1-\overline{S})\,d^2\rho,$$

$$\sigma_e = \int (\overline{S}-1)^2\,d^2\rho,$$

dove $\boldsymbol{\rho} = (\boldsymbol{\rho}_n + \boldsymbol{\rho}_p)/2$ ed è stato tenuto conto della realtà di S; la media di S è eseguita rispetto allo stato fondamentale del deutone:

$$\overline{S}(\rho) = \int S\psi_d^2\,d^3R.$$

---

[1]) Trascuriamo l'interazione coulombiana del deutone con il nucleo.

Come ψ_d è sufficiente prendere la funzione

$$\psi_d = \sqrt{\frac{\varkappa}{2\pi}}\,\frac{e^{-\varkappa R}}{R},$$

valida alle distanze R fuori del raggio d'azione delle forze nucleari agenti fra il neutrone e il protone (cfr. (133,14)); $\varkappa = \sqrt{m\,|\,\varepsilon\,|}/\hbar$, dove $|\,\varepsilon\,|$ è l'energia di legame del deutone; m la massa del nucleone). Per definizione di S, la differenza $1 - S$ è diversa da zero se almeno uno o tutti e due i nucleoni vengono a trovarsi all'interno del cerchio di raggio R_0 e assorbiti dal nucleo; quindi

$$\sigma_{\text{catt}} = \int (1 - \overline{S})\, d^2\rho = \sigma_t/2 \tag{1}$$

è la sezione d'urto di cattura di uno o di ambedue i nucleoni. D'altro canto, $\sigma_t = \sigma_{\text{catt}} + \sigma_e + \sigma_{\text{dec}}$, dove σ_{dec} è la sezione d'urto di decadimento di « diffrazione » del deutone che ci interessa. Da cui

$$\sigma_{\text{dec}} = \frac{1}{2}\,\sigma_t - \sigma_e = \int \overline{S}\,(1 - \overline{S})\, d^2\rho. \tag{2}$$

Per $R_0\varkappa \gg 1$ nell'integrale (2) sono essenziali le distanze piccole dal bordo del nucleo; allora l'integrazione lungo il bordo dà il fattore $2\pi R_0$ e l'integrazione nella direzione trasversale si può svolgere in modo come se la regione d'ombra fosse limitata da una retta. Scegliendo quest'ultima quale l'asse y (mentre l'asse x è diretto verso l'esterno dall'ombra), si ha

$$\sigma_{\text{dec}} = 2\pi R_0 \int_0^\infty \overline{S}\,(x)\,[1 - \overline{S}\,(x)]\, dx,$$

dove l'integrale

$$\overline{S}\,(x) = \int_{-\infty}^{\infty}\!\!\int \int_{-2x}^{2x} \psi_d^2\,(R)\, dX\, dY\, dZ,$$

$$R = \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2},$$

si prende nella regione X_n, $X_p \geqslant 0$ per un dato valore $x = (X_n + X_p)/2$ o, ciò che è lo stesso, nella regione $|\,X\,| = |\,X_n - X_p\,| \leqslant 2x$. L'integrale si trasforma passando alle variabili X, R e all'angolo polare nel piano YZ (con $dY\, dZ \to 2\pi R\, dR$) e si riduce alla forma

$$\overline{S}\,(x) = 1 - e^{-4\varkappa x} + 4\varkappa x \int_{4\varkappa x}^{\infty} \frac{e^{-\xi}}{\xi}\, d\xi. \tag{3}$$

L'integrale (2) con questa funzione $\overline{S}\,(x)$ si calcola integrando ripetutamente per parti e usando la formula

$$\int_0^\infty (e - \xi - e^{-2\xi})\,\frac{d\xi}{\xi} = \ln 2.$$

Si ottiene finalmente[1])

$$\sigma_{\text{dec}} = \frac{\pi}{3\varkappa} R_0 \left(\ln 2 - \frac{1}{4} \right).$$

---

[1]) Con la stessa condizione $\varkappa R_0 \gg 1$, la sezione d'urto di cattura è

$$\sigma_{\text{catt}} = \pi R_0^2 + \frac{\pi R_0}{4\varkappa}$$

(l'integrale (1) nella regione $\rho > R_0$ si calcola con la formula (3), e l'integrale nella regione $\rho < R_0$ dà πR_0^2). Questa sezione d'urto include in sé sia la cattura dell'intero deutone che la cattura di uno solo dei nucleoni con liberazione dell'altro (*reazione di strappo*). La sezione d'urto dell'ultima reazione si calcola come l'area d'urto (mediata rispetto a ψ_d^2) corrispondente alla penetrazione di uno solo dei due nucleoni nella regione d'ombra ed è uguale a

$$\sigma_{\text{catt } n} = \sigma_{\text{catt } p} = \pi R_0 / 4\varkappa$$

(*R. Serber*, 1947).

APPENDICE MATEMATICA

§ a. *Polinomi di Hermite*

L'equazione

$$y'' - 2xy' + 2ny = 0 \qquad (a,1)$$

appartiene a un tipo di equazioni che si possono risolvere con *il metodo di Laplace*[1]).

Questo metodo è applicabile in generale ad equazioni lineari del tipo

$$\sum_{m=0}^{n} (a_m + b_m x) \frac{d^m y}{dx^m} = 0,$$

i cui coefficienti sono di grado non superiore al primo in x, e consiste in quanto segue. Formiamo i polinomi

$$P(t) = \sum_{m=0}^{n} a_m t^m,$$

$$Q(t) = \sum_{m=0}^{n} b_m t^m$$

e con essi la funzione

$$Z(t) = \frac{1}{Q} \exp \int \frac{P}{Q}\, dt,$$

definita a meno di un fattore costante. Allora la soluzione dell'equazione considerata può essere scritta in forma di un integrale complesso

$$y = \int_C Z(t)\, e^{xt}\, dt,$$

---

[1]) Vedi, per esempio, V. I. Smirnov, *Corso di matematica superiore*, vol. III, parte 2, Editori Riuniti Edizioni Mir.

dove il cammino d'integrazione C è scelto in modo tale che l'integrale abbia un valore finito e diverso da zero e la funzione

$$V = e^{xt} QZ$$

deve riprendere il suo valore iniziale dopo che t ha descritto tutta la curva C (il contorno C può essere sia chiuso che aperto). Nel caso dell'equazione (a, 1) abbiamo

$$P = t^2 + 2n, \quad Q = -2t, \quad Z = -\frac{1}{2t^{n+1}} e^{-\frac{t^2}{4}},$$

$$V = \frac{1}{t^n} e^{xt - \frac{t^2}{4}},$$

cosicché la sua soluzione ha la forma

$$y = \int e^{xt - \frac{t^2}{4}} \frac{dt}{t^{n+1}}. \qquad (a,2)$$

Per le applicazioni fisiche è sufficiente limitarsi all'esame dei valori $n > -1/2$. Per questi n come cammini d'integrazione si possono prendere i contorni C_1 o C_2 (fig. 52) che soddisfano le condizioni

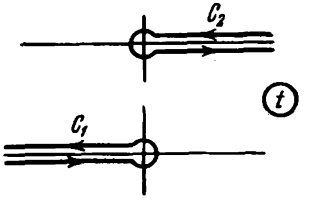


Fig. 52

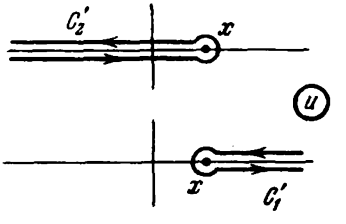


Fig. 53

richieste, perché ai loro estremi ($t = +\infty$ o $t = -\infty$) la funzione V si annulla[1]).

Vediamo per quali valori del parametro n l'equazione (a, 1) ha soluzioni finite per tutti i valori finiti di x e tendenti per $x \to \pm\infty$ all'infinito non piú rapidamente di una potenza finita di x. Consideriamo prima i valori di n non interi. Gli integrali (a, 2) lungo C_1 e C_2 danno qui due soluzioni indipendenti dell'equazione (a, 1). Trasformiamo l'integrale lungo C_1 introducendo la variabile u conformemente a $t = 2(x - u)$. Omettendo il fattore costante, tro-

[1]) Questi cammini non sono utilizzabili per i valori interi negativi di n, perché per tali n l'integrale (a,2) lungo questi cammini si annullerebbe identicamente.

viamo

$$y = e^{x^2} \int_{C_1'} \frac{e^{-u^2}}{(u-x)^{n+1}} du, \qquad (a,3)$$

dove l'integrale si prende lungo il contorno C_1 nel piano della variabile complessa u (come nella fig. 53).

Per $x \to +\infty$, tutto il cammino d'integrazione C_1' si sposta all'infinito, e l'integrale nella formula (a, 3) tende a zero come e^{-x^2}. Per $x \to -\infty$, però il cammino d'integrazione si estende lungo tutto l'asse reale, e l'integrale nella (a, 3) non tende a zero esponenzialmente, cosicché la funzione $y(x)$ diventa infinita sostanzialmente come e^{x^2}. In modo analogo è facile vedere che l'integrale (a, 2) sul contorno C_2' diverge esponenzialmente per $x \to +\infty$.

Per i valori di n interi positivi (compreso il valore zero) gli integrali lungo i cammini d'integrazione rettilinei si contraggono, e i due integrali (a, 3) — su C_1' e C_2' — si riducono a un integrale su un cammino chiuso intorno al punto $u = x$. Si ottiene cosí la soluzione

$$y(x) = e^{x^2} \oint \frac{e^{-u^2}}{(u-x)^{n+1}} du,$$

che soddisfa le condizioni poste. Conformemente alla nota formula di Cauchy per le derivate di una funzione analitica

$$f^{(n)}(x) = \frac{n!}{2\pi i} \oint \frac{f(t)}{(t-x)^{n+1}} dt$$

questo è, a meno di un fattore costante, *il polinomio di Hermite*

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}. \qquad (a,4)$$

Il polinomio H_n sviluppato secondo le potenze decrescenti di x ha la forma

$$H_n(x) = (2x)^n - \frac{n(n-1)}{1}(2x)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{1\cdot 2}(2x)^{n-4} - \dots \qquad (a,5)$$

Esso contiene le potenze di x della stessa parità del numero n. Scriviamo alcuni primi polinomi di Hermite

$$H_0 = 1, \quad H_1 = 2x, \quad H_2 = 4x^2 - 2, \quad H_3 = 8x^3 - 12x,$$
$$H_4 = 16x^4 - 48x^2 + 12. \qquad (a,6)$$

Per calcolare l'integrale di normalizzazione, sostituiamo ad $e^{-x^2} H_n$ la sua espressione ricavata dalla (a, 4) ed, integrando n

volte per parti, otteniamo

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} H_n^2(x)\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (-1)^n H_n(x) \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} \frac{d^n H_n}{dx^n}\,dx.$$

Ma $\frac{d^n H_n}{dx^n}$ è una costante uguale a $2^n n!$; si ottiene finalmente

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} H_n^2(x)\,dx = 2^n n! \sqrt{\pi}. \qquad (a,7)$$

§ b. *Funzione di Airy*

Anche l'equazione

$$y'' - xy = 0 \qquad (b,\ 1)$$

appartiene al tipo di Laplace. Seguendo il metodo generale, scriviamo le funzioni

$$P = t^2, \quad Q = -1, \quad Z = -e^{-\frac{t^3}{3}}, \quad V = e^{xt - \frac{t^3}{3}},$$

cosicché la soluzione può essere rappresentata nella forma

$$y(x) = \text{costante} \cdot \int_C e^{xt - \frac{t^3}{3}}\,dt, \qquad (b,2)$$

dove il cammino d'integrazione C deve essere scelto in modo tale che ai suoi due estremi la funzione V si annulli. A tale scopo, questi terminali devono andare all'infinito in quelle regioni del piano della variabile complessa t in cui $\mathrm{Re}\,(t^3) > 0$ (nella fig. 54 queste regioni sono tratteggiate).

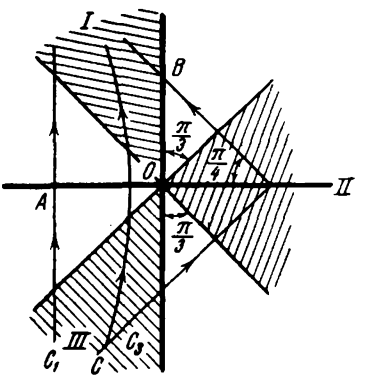


Fig. 54

Si ottiene una soluzione finita per tutti gli x scegliendo il cammino C come indicato in figura. Esso può essere arbitrariamente spostato alla sola condizione che entrambi i suoi estremi si allontanino all'infinito nei due settori tratteggiati (I e III nella fig. 54). Osserviamo che, scegliendo un cammino passante, per esempio, per i settori III e II, otterremmo una soluzione tendente all'infinito per $x \to \infty$.

Spostando il cammino C in modo tale che vada a coincidere con l'asse immaginario, otteniamo la funzione (b, 2) nella forma (faccia-

mo la sostituzione $t = iu$):

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \cos\left(ux + \frac{u^3}{3}\right) du. \qquad (b,3)$$

Abbiamo posto la costante nella (b, 2) uguale a $-i/2\sqrt{\pi}$ e indicato con $\Phi(x)$ la funzione cosí definita; essa si chiama *funzione di Airy*[1]).

Si può ottenere l'espressione asintotica di $\Phi(x)$ per i grandi valori di x calcolando l'integrale (b, 2) con il metodo seguente. Per $x > 0$ l'esponente nell'espressione integranda ha un estremo per $t = \pm\sqrt{x}$, e la direzione di « massima pendenza » è parallela all'asse immaginario. Di conseguenza, per ottenere l'espressione asintotica per i grandi valori positivi di x, sviluppiamo l'esponente in potenze di $t + \sqrt{x}$ e integriamo lungo la retta C_1 (vedi fig. 54), parallela all'asse immaginario (la distanza $OA = \sqrt{x}$). Facendo la sostituzione $t = -\sqrt{x} + iu$, otteniamo

$$\Phi(x) \approx -\frac{i}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{2}{3}x^{3/2} - \sqrt{xu^2}\right) du,$$

da cui

$$\Phi(x) \approx \frac{1}{2x^{1/4}} e^{-\frac{2}{3}x^{3/2}}. \qquad (b,4)$$

Cosí, per i grandi valori positivi di x la funzione $\Phi(x)$ diminuisce esponenzialmente.

Nel dedurre l'espressione asintotica per i grandi valori negativ di x, osserviamo che per $x < 0$ l'esponente ha degli estremi per

$$t = \pm i\sqrt{|x|} \quad \text{e} \quad t = -i\sqrt{|x|},$$

e la direzione di massima pendenza in questi punti forma gli angoli $\mp\pi/4$ con l'asse reale, rispettivamente. Prendendo per cammino d'integrazione la linea spezzata C_3 (con $OB = \sqrt{|x|}$), otteniamo dopo semplici trasformazioni

$$\Phi(x) = \frac{1}{|x|^{1/4}} \operatorname{sen}\left(\frac{2}{3}|x|^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right). \qquad (b,5)$$

Cosí, nella regione dei grandi x negativi la funzione $\Phi(x)$ ha un carattere oscillante. Avvertiamo che il primo massimo (assoluto) della funzione $\Phi(x)$ è $\Phi(-1{,}02) = 0{,}95$.

---

[1]) Seguiamo la definizione proposta da *V. A. Fok* (vedi G. D. Jakovlev, *Tablizy funkzyj Airy* (Tabelle delle funzioni di Airy), « Nauka », 1969; $\Phi(x)$ è una delle due funzioni introdotte da Fok, che la indica con $V(x)$). Nella letteratura si usa anche un'altra definizione della funzione di Airy che si differenzia dalla (b,3) per un fattore costante: Ai $x = \Phi(x)/\sqrt{\pi}$.

La funzione di Airy può essere espressa con le funzioni di Bessel di ordine 1/3. Come è facile convincersi, l'equazione (b, 1) ha la soluzione

$$\sqrt{x}Z_{1/3}\left(\frac{2}{3}x^{3/2}\right),$$

dove $Z_{1/3}(x)$ è una soluzione qualsiasi dell'equazione di Bessel di ordine 1/3.

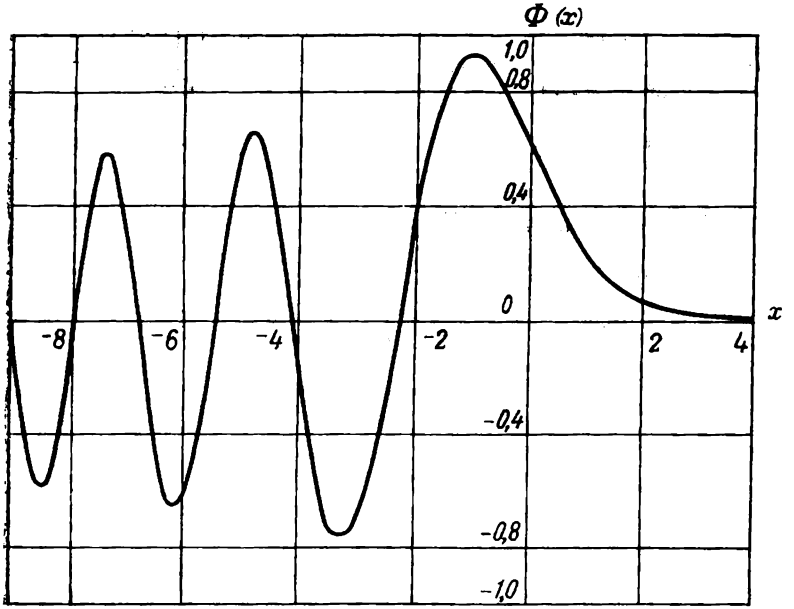


Fig. 55

La soluzione coincidente con la (b, 3) è

$$\Phi(x)=\frac{\sqrt{\pi x}}{3}\left[I_{-1/3}\left(\frac{2}{3}x^{3/2}\right)-I_{1/3}\left(\frac{2}{3}x^{3/2}\right)\right]=$$

$$=\sqrt{\frac{x}{3\pi}}K_{1/3}\left(\frac{2}{3}x^{3/2}\right)\quad \text{per}\quad x>0, \qquad (b,6)$$

$$\Phi(x)=\frac{\sqrt{\pi|x|}}{3}\left[J_{-1/3}\left(\frac{2}{3}|x|^{3/2}+J_{1/3}\left(\frac{2}{3}|x|^{3/2}\right)\right]\quad \text{per}\quad x<0,$$

dove

$$I_\nu(x)=i^{-\nu}J_\nu(ix),\quad K_\nu(x)=\frac{\pi}{2\,\text{sen}\,\nu\pi}\left[I_{-\nu}(x)-I_\nu(x)\right].$$

Applicando le relazioni ricorrenti

$$K_{\nu-1}(x) - K_{\nu+1}(x) = -\frac{2\nu}{x} K_\nu(x), \quad 2K'_\nu(x) = -K_{\nu-1}(x) - K_{\nu+1}(x)$$

è facile trovare per la derivata della funzione di *Airy* l'espressione

$$\Phi'(x) = -\frac{x}{\sqrt{3\pi}} K_{2/3}\left(\frac{2}{3} x^{3/2}\right) \text{ per } x = 0. \qquad (b,7)$$

Per $x = 0$, si ha

$$\Phi(0) = \frac{\sqrt{\pi}}{3^{2/3}\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)} = 0{,}629, \quad \Phi'(0) = -\frac{3^{1/6}\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}{2\sqrt{\pi}} = -0{,}459.$$

Nella fig. 55 è rappresentato il grafico della funzione di Airy.

§ c. *Polinomi di Legendre* 1)

I polinomi di Legendre $P_l(\cos\theta)$ sono definiti dalla formula

$$P_l(\cos\theta) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{(d\cos\theta)^l} (\cos^2\theta - 1)^l. \qquad (c,1)$$

Essi soddisfano l'equazione differenziale

$$\frac{1}{\operatorname{sen}\theta} \frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta \frac{dP_l}{d\theta}\right) + l(l+1) P_l = 0. \qquad (c,2)$$

I polinomi associati di Legendre sono definiti dalla formula

$$P_l^m(\cos\theta) = \operatorname{sen}^m\theta \frac{d^m P_l(\cos\theta)}{(d\cos\theta)^m} = \frac{1}{2^l l!} \operatorname{sen}^m\theta \frac{d^{l+m}}{(d\cos\theta)^{l+m}} (\cos^2\theta - 1) \qquad (c,3)$$

ovvero dalla formula equivalente

$$P_l^m(\cos\theta) = (-1)^m \frac{(l+m)!}{(l-m)!\, 2^l l!} \operatorname{sen}^{-m}\theta \frac{d^{l-m}}{(d\cos\theta)^{l-m}} (\cos^2\theta - 1)^l, \qquad (c,4)$$

dove $m = 0, 1, \ldots, l$. I polinomi associati soddisfano l'equazione

$$\frac{1}{\operatorname{sen}\theta} \frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta \frac{dP_l^m}{d\theta}\right) + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\operatorname{sen}^2\theta}\right] P_l^m = 0. \qquad (c,5)$$

L'integrale di normalizzazione dei polinomi di Legendre, $\int_{-1}^{1} [P_l(\mu)]^2 d\mu$ ($\mu = \cos\theta$), si calcola sostituendovi le espressioni

1) La letteratura matematica è ricca di buone esposizioni della teoria delle funzioni sferiche. A titolo di informazione, diamo qui qualche relazione fondamentale, senza occuparsi di una esposizione sistematica della teoria di queste funzioni.

(c, 1) e integrando l volte per parti, dopo di che esso diventa

$$\frac{(-1)^l}{2^{2l}(l!)^2}\int_{-1}^{1}(\mu^2-1)^l\frac{d^{2l}}{d\mu^{2l}}(\mu^2-1)^l\,d\mu=\frac{(2l)!}{2^{2l}(l!)^2}\int_{-1}^{1}(1-\mu^2)^l\,d\mu.$$

La sostituzione $u=(1-\mu)/2$ trasforma questo integrale in integrale B di Eulero e dà

$$\int_{-1}^{1}[P_l(\mu)]^2\,d\mu=\frac{2}{2l+1}. \qquad (c,6)$$

In modo analogo, è facile vedere che le funzioni $P_l(\mu)$ con l diversi sono ortogonali:

$$\int_{-1}^{1}P_l(\mu)\,P_{l'}(\mu)\,d\mu=0,\quad l\neq l'. \qquad (c,7)$$

L'integrale di normalizzazione per i polinomi associati si calcola facilmente allo stesso modo, scrivendo $[P_l^m(\mu)]^2$ in forma di prodotto delle espressioni (c, 3) e (c, 4) e integrando $l-m$ volte per parti; si ottiene come risultato

$$\int_{-1}^{1}[P_l^m(\mu)]^2\,d\mu=\frac{2}{2l+1}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}. \qquad (c,8)$$

È facile anche convincersi che le funzioni P_l^m con l diversi (e con m identici) sono ortogonali:

$$\int_{-1}^{1}P_l^m(\mu)\,P_{l'}^m(\mu)\,d\mu=0,\quad l\neq l'. \qquad (c,9)$$

Abbiamo visto nel § 107 come si calcolano gli integrali di prodotti di tre polinomi di Legendre.

Si ha per i polinomi di Legendre il *teorema di addizione* seguente. Sia γ l'angolo fra due direzioni determinate dagli angoli sferici θ, φ e θ', φ': $\cos\gamma=\cos\theta\cos\theta'+\operatorname{sen}\theta\operatorname{sen}\theta'\cos(\varphi-\varphi')$. Allora

$$P_l(\cos\gamma)=P_l(\cos\theta)\,P_l(\cos\theta')+$$
$$+\sum_{m=1}^{l}2\frac{(l-m)!}{(l+m)!}P_l^m(\cos\theta)\,P_l^m(\cos\theta')\cos m(\varphi-\varphi'). \qquad (c,10)$$

Questo teorema può anche essere scritto mediante le funzioni sferiche (definite dalla (28,7)) nella forma

$$P_l(\mathbf{nn}') = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{l} Y^*_{lm}(\mathbf{n}')\, Y_{lm}(\mathbf{n}). \qquad (c,11)$$

Qui $\mathbf{n}$, $\mathbf{n}'$ sono due vettori unità, e $Y_{lm}(\mathbf{n})$ una funzione sferica dell'angolo polare e dell'azimut della direzione $\mathbf{n}$ relativamente a un sistema di coordinate fisso.

Moltiplichiamo l'uguaglianza (c, 10) per $P_{l'}(\cos\theta)$ ed integriamola in $do = \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\varphi$. L'integrazione in $d\varphi$ annulla tutti i termini del secondo membro dell'uguaglianza, contenenti i fattori $\cos m(\varphi - \varphi')$; tenendo conto delle ($c$, 6) e ($c$, 7), otteniamo

$$\int P_l(\cos\gamma)\, P_{l'}(\cos\theta)\, do = \delta_{ll'} \frac{4\pi}{2l+1} P_l(\cos\theta').$$

Questo risultato si può scrivere in forma simmetrica

$$\int P_l(\mathbf{n}_1\mathbf{n}_2)\, P_{l'}(\mathbf{n}_1\mathbf{n}_3)\, do_1 = \delta_{ll'} \frac{4\pi}{2l+1} P_l(\mathbf{n}_1\mathbf{n}_2), \qquad (c,12)$$

dove $\mathbf{n}_1$, $\mathbf{n}_2$, $\mathbf{n}_3$ sono tre vettori unità, e si integra sulle direzioni di uno di essi: $\mathbf{n}_1$. Infine, scriviamo le espressioni di qualche prima funzione sferica normalizzata Y_{lm}:

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \qquad Y_{10} = i\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta,$$

$$Y_{1,\pm1} = \mp i\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\operatorname{sen}\theta\cdot e^{\pm i\varphi}, \qquad Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(1-3\cos^2\theta),$$

$$Y_{2,\pm1} = \pm\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\cos\theta\operatorname{sen}\theta\cdot e^{\pm i\varphi}, \qquad Y_{2,\pm2} = -\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\operatorname{sen}^2\theta\cdot e^{\pm 2i\varphi},$$

$$Y_{30} = -i\sqrt{\frac{7}{16\pi}}\cos\theta\,(5\cos^2\theta - 3),$$

$$Y_{3,\pm1} = \pm i\sqrt{\frac{21}{64\pi}}\operatorname{sen}\theta\,(5\cos^2\theta - 1)\, e^{\pm i\varphi},$$

$$Y_{3,\pm2} = -i\sqrt{\frac{105}{32\pi}}\cos\theta\operatorname{sen}^2\theta\cdot e^{\pm 2i\varphi},$$

$$Y_{3,\pm3} = \pm i\sqrt{\frac{35}{64\pi}}\operatorname{sen}^3\theta\cdot e^{\pm 3i\varphi}.$$

§ d. *Funzione ipergeometrica confluente*

La funzione ipergeometrica confluente è definita dalla serie

$$F(\alpha, \gamma, z) = 1 + \frac{\alpha}{\gamma}\frac{z}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)}\frac{z^2}{2!} + \ldots, \qquad (d,1)$$

convergente per tutti gli z finiti; il parametro α è arbitrario, e il parametro γ è supposto diverso da zero o da un numero intero negativo. Se α è un numero intero negativo (o zero), la funzione $F(\alpha, \gamma, z)$ si riduce a un polinomio di grado $|\alpha|$.

La funzione $F(\alpha, \gamma, z)$ soddisfa l'equazione

$$zu'' + (\gamma - z)u' - \alpha u = 0, \qquad (d,2)$$

come è facile convincersi con una verifica diretta[1]). Con la sostituzione $u = z^{1-\gamma}u_1$ questa equazione si trasforma in un'altra equazione della stessa forma

$$zu_1'' + (2 - \gamma - z)u_1' - (\alpha - \gamma + 1)u_1 = 0. \qquad (d,3)$$

Si vede di qui che per γ non intero l'equazione $(d, 2)$ ammette pure l'integrale particolare $z^{1-\gamma}F(\alpha - \gamma + 1, 2 - \gamma, z)$ linearmente indipendente dalla $(d, 1)$, cosicché la soluzione generale della $(d, 2)$ ha la forma

$$u = c_1 F(\alpha, \gamma, z) + c_2 z^{1-\gamma} F(\alpha - \gamma + 1, 2 - \gamma, z). \qquad (d,4)$$

Contrariamente al primo termine, il secondo ha per $z = 0$ un punto singolare.

L'equazione $(d, 2)$ è del tipo di Laplace, e le sue soluzioni possono essere rappresentate in forma di integrali di linea. Seguendo il metodo generale, formiamo le funzioni

$$P(t) = \gamma t - \alpha, \quad Q(t) = t(t-1), \quad Z(t) = t^{\alpha-1}(t-1)^{\gamma-\alpha-1},$$

in modo che

$$u = \int e^{tz} t^{\alpha-1} (t-1)^{\gamma-\alpha-1} dt. \qquad (d,5)$$

Si deve scegliere il cammino d'integrazione in maniera tale che dopo che lo si è percorso interamente la funzione $V(t) = e^{tz}t^{\alpha}(t-1)^{\gamma-\alpha}$ riprenda il suo valore iniziale. Applicando lo stesso metodo usato per l'equazione $(d, 3)$, si può ottenere per u l'integrale di contorno di un'altra forma

$$u = z^{1-\gamma} \int e^{tz} t^{\alpha-\gamma} (t-1)^{-\alpha} dt.$$

È opportuno fare in questo integrale la sostituzione $tz \to t$ che lo riduce alla forma

$$u(z) = \int e^{t} (t-z)^{-\alpha} t^{\alpha-\gamma} dt, \qquad (d,6)$$

con la funzione $V(t) = e^{t}t^{\alpha-\gamma+1}(t-1)^{1-\alpha}$.

[1]) L'equazione $(d,2)$ con γ intero negativo non necessita di un esame particolare, perché può essere ridotta (trasformandola nell'equazione $(d,3)$) al caso dei valori interi positivi di γ.

L'espressione integranda nella (d, 6) ha, in generale, due punti singolari: per $t = z$ e per $t = 0$. Prendiamo il contorno d'integrazione C che proviene dall'infinito (Re $t \to -\infty$), aggira i due punti singolari nel senso positivo e ritorna all'infinito (fig. 56). Questo contorno soddisfa le condizioni richieste, poiché ai suoi estremi la funzione $V(t)$ si annulla. L'integrale (d, 6) preso sul contorno C non ha sin-

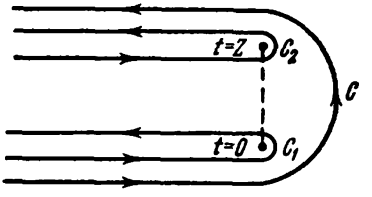


Fig. 56

golarità in $z = 0$; perciò esso deve coincidere, a meno di un fattore costante, con la funzione $F(\alpha, \gamma, z)$ priva di singolarità. Per $z = 0$ i due punti singolari dell'espressione integranda coincidono; in accordo con la nota formula della teoria delle funzioni Γ si ha

$$\frac{1}{2\pi i}\int_C e^t t^{-\gamma}\,dt = \frac{1}{\Gamma(\gamma)}. \qquad (d,7)$$

Poiché $F(\alpha, \gamma, 0) = 1$, è evidente che

$$F(\alpha, \gamma, z) = \frac{\Gamma(\gamma)}{2\pi i}\int_C e^t (t-z)^{-\alpha} t^{\alpha-\gamma}\,dt. \qquad (d,8)$$

L'espressione integranda nella (d, 5) ha punti singolari $t = 0$ e $t = 1$. Se Re $(\gamma - \alpha) > 0$, e γ non è un numero intero positivo, come cammino d'integrazione si può prendere il contorno C' che proviene dal punto $t = 1$, aggira il punto $t = 0$ nel senso positivo e

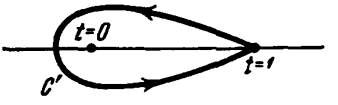


Fig. 57

ritorna al punto $t = 1$ (fig. 57); per Re $(\gamma - \alpha) > 0$ la funzione $V(t)$ dopo aver descritto questo contorno riprende il valore iniziale zero[1]). Anche l'integrale cosí determinato non ha singolarità in $z = 0$

[1]) Se γ è un numero intero positivo, si può scegliere come C' un contorno qualsiasi che aggiri i due punti $t = 0$ e $t = 1$.

ed è legato alla funzione $F(\alpha, \gamma, z)$ dalla formula

$$F(\alpha, \gamma, z) = -\frac{1}{2\pi i}\frac{\Gamma(1-\alpha)\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha)} \oint_{C'} e^{tz}(-t)^{\alpha-1}(1-t)^{\gamma-\alpha-1}\,dt. \quad (d,9)$$

Circa gli integrali (d, 8), (d, 9) si deve fare l'osservazione seguente. Per α e γ non interi le loro espressioni integrande sono funzioni non monodrome. I loro valori in ogni punto sono supposti scelti con la condizione che l'argomento della grandezza complessa elevato alla potenza sia minimo in modulo.

Notiamo la relazione utile

$$F(\alpha, \gamma, z) = e^z F(\gamma-\alpha, \gamma, -z), \quad (d,10)$$

che si ottiene direttamente facendo nell'integrale (d, 8) la sostituzione $t \to t + z$.

Abbiamo già ricordato che se $\alpha = -n$, dove n è un numero intero positivo, la funzione $F(\alpha, \gamma, z)$ si riduce a un polinomio. Si può dedurre una formula compatta per questi polinomi. Sostituendo nell'integrale (d, 9)$t \to 1 - (t/z)$ ed applicando all'integrale cosí ottenuto la formula di Cauchy, troviamo la seguente formula:

$$F(-n, \gamma, z) = \frac{1}{\gamma(\gamma+1)\dots(\gamma+n-1)} z^{1-\gamma} e^z \frac{d^n}{dz^n}(e^{-z}z^{\gamma+n-1}). \quad (d,11)$$

Se per di piú $\gamma = m$, dove m è un numero intero positivo, vale anche la formula

$$F(-n, m, z) = \frac{(-1)^{m-1}}{m(m+1)\dots(m+n-1)} e^z \frac{d^{m+n-1}}{dz^{m+n-1}}(e^{-z}z^n). \quad (d,12)$$

Questa formula si ottiene applicando la formula di Cauchy all'integrale che si otiene dalla (d, 8) sostituendovi $t \to z - t$.

I polinomi $F(-n, m, z)$ $(0 \leqslant m \leqslant n)$ coincidono, a meno di un fattore costante, con i *polinomi generalizzati di Laguerre*:

$$L_n^m(z) = (-1)^m \frac{(n!)^2}{m!(n-m)!} F(-(n-m), m+1, z) =$$

$$= \frac{n!}{(n-m)!} e^z \frac{d^n}{dz^n} e^{-z} z^{n-m} = (-1)^m \frac{n!}{(n-m)!} e^z z^{-m} \frac{d^{n-m}}{dz^{n-m}} e^z z^n. \quad (d,13)$$

Per $m = 0$, i polinomi L_n^m si indicano con $L_n(z)$ e si dicono semplicemente *polinomi di Laguerre*; secondo la (d, 13), si ha

$$L_n(z) = e^z \frac{d^n}{dz^n}(e^{-z}z^n).$$

La rappresentazione integrale (d, 8) è utile per ottenere lo sviluppo asintotico della funzione ipergeometrica confluente per z grandi. Deformiamo il contorno in modo da scinderlo nei due cam-

mini C_1 e C_2 (fig. 56) che aggirano i punti $t = 0$ e $t = z$, rispettivamente; occorre che il ramo inferiore del cammino C_2 e il ramo superiore di C_1 si congiungano all'infinito. Avendo intenzione di ottenere uno sviluppo in potenze inverse di z, portiamo $(-z)^{-\alpha}$, nell'espressione integranda, fuori dalle parentesi. Nell'integrale sul contorno C_2 facciamo la sostituzione $t \to t + z$; trasformiamo cosí il cammino C_2 in C_1. Scriviamo quindi la formula (d, 8) come segue

$$F(\alpha, \gamma, z) = \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha)}(-z)^{-\alpha} G(\alpha, \alpha-\gamma+1, -z) + \\ + \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)} e^z z^{-\alpha-\gamma} G(\gamma-\alpha, 1-\alpha, z), \qquad (d,14)$$

dove

$$G(\alpha, \beta, z) = \frac{\Gamma(1-\beta)}{2\pi i} \int_{C_1} \left(1+\frac{t}{z}\right)^{-\alpha} t^{\beta-1} e^t \, dt \qquad (d,15)$$

Elevando alla potenza nella formula (d, 14), $-z$ e z devono essere presi con il minimo valore (in modulo) del l'argomento Infine, sviluppando nell'espressione integranda $(1 + t/z)^{-\alpha}$ in potenze di t/z ed applicando la formula (d, 7), otteniamo finalmente per $G(\alpha, \beta, z)$ la serie asintotica

$$G(\alpha, \beta, z) = 1 + \frac{\alpha\beta}{1!z} + \frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)}{2!z^2} + \ldots \qquad (d,16)$$

Le formule (d, 14) e (d, 16) determinano lo sviluppo asintotico della funzione $F(\alpha, \gamma, z)$.

Per γ intero positivo, il secondo termine nella soluzione generale (d, 4) dell'equazione (d, 2) o coincide con il primo (se $\gamma = 1$) o perde senso (se $\gamma > 1$). Si può allora prendere, come sistema di due soluzioni linearmente indipendenti, i due termini della formula (d, 14), vale a dire gli integrali (d, 8) presi sui contorni C_1 e C_2 (questi contorni, cosí come il contorno C, soddisfano le condizioni richieste, cosicché gli integrali presi su di essi sono pure soluzioni dell'equazione (d, 2)). La forma asintotica di queste soluzioni è determinata dalle formule già ottenute; resta da determinare il loro sviluppo in potenze crescenti di z. Partiamo a tale scopo dall'uguaglianza (d, 14) e dall'uguaglianza analoga per la funzione $z^{1-\gamma}F(\alpha - \gamma + 1, 2 - \gamma, z$. A partire da queste uguaglianze esprimiamo $G(\alpha, \alpha - \gamma + 1, -z)$ mediante $F(\alpha, \gamma, z)$ e $F(\alpha - \gamma + 1, 2 - \gamma, z)$, dopo di che poniamo $\gamma = p + \varepsilon$ (p è un numero intero positivo) e passiamo al limite $\varepsilon \to 0$, eliminando le indeterminazioni secondo la regola di L'Hopital. In

seguito a un calcolo assai lungo si ottiene lo sviluppo seguente:

$$G(\alpha,\ \alpha-p+1,\ -z)=-\frac{\operatorname{sen}\pi\alpha\cdot\Gamma(p-\alpha)}{\pi\Gamma(p)}z^{\alpha}\Big\{\ln z\cdot F(\alpha,\ p,\ z)+$$

$$+\sum_{s=0}^{\infty}\frac{\Gamma(p)\,\Gamma(\alpha+s)\,[\psi(\alpha+s)-\psi(p+s)-\psi(s+1)]}{\Gamma(\alpha)\,\Gamma(s+p)\,\Gamma(s+1)}z^{s}+$$

$$+\sum_{s=1}^{p-1}(-1)^{s+1}\frac{\Gamma(s)\,\Gamma(\alpha-s)\,\Gamma(p)}{\Gamma(\alpha)\,\Gamma(p-s)}z^{-s}\Big\},\qquad (d,17)$$

dove ψ è la derivata logaritmica della funzione Γ: $\psi(\alpha)=\Gamma'(\alpha)/\Gamma(\alpha)$).

§ *e. Funzione ipergeometrica*

La funzione ipergeometrica è definita all'interno del cerchio $|z|<1$ dalla serie

$$F(\alpha,\ \beta,\ \gamma,\ z)=1+\frac{\alpha\beta}{\gamma}\frac{z}{1!}+\frac{\alpha(\alpha+1)\,\beta(\beta+1)}{\gamma(\gamma+1)}\frac{z^2}{2!}+\ldots,\qquad (e,1)$$

e per $|z|>1$ essa si ottiene prolungando analiticamente questa serie (vedi (*e*, 6)). La funzione ipergeometrica è uno degli integrali particolari dell'equazione differenziale

$$z(1-z)\,u''+[\gamma-(\alpha+\beta+1)\,z]\,u'-\alpha\beta u=0.\qquad (e,2)$$

I parametri α, β sono arbitrari, e $\gamma\neq 0,\ -1,\ -2,\ \ldots$ La funzione $F(\alpha,\ \beta,\ \gamma,\ z)$ è evidentemente simmetrica rispetto ai parametri α e β[1]).

La seconda soluzione indipendente dell'equazione (*e*, 2) è

$$z^{1-\gamma}F(\beta-\gamma+1,\ \alpha-\gamma+1,\ 2-\gamma,\ z);$$

ssa ha un punto singolare in $z=0$.

A titolo di informazione, diamo qui qualche relazione cui soddisfano le funzioni ipergeometriche.

La funzione $F(\alpha,\ \beta,\ \gamma,\ z)$ ha per tutti gli z, se $\operatorname{Re}(\gamma-\alpha)>0$, la rappresentazione integrale

$$E(\alpha,\ \beta,\ \gamma,\ z)=-\frac{1}{2\pi i}\frac{\Gamma(1-\alpha)\,\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha)}\oint_{C'}(-t)^{\alpha-1}\times$$

$$\times(1-t)^{\gamma-\alpha-1}(1-tz)^{-\beta}\,dt,\qquad (e,3)$$

---

[1]) La funzione ipergeometrica confluente si ottiene da $F(\alpha,\ \beta,\ \gamma,\ z)$ con il passaggio al limite $F(\alpha,\ \gamma,\ z)=\lim\left(\alpha,\ \beta,\ \gamma,\ \frac{z}{\beta}\right)$ per $\beta\to\infty$.

Nella letteratura si usano anche le notazioni ${}_2F_1(\alpha,\ \beta,\ \gamma,\ z)$ per la funzione ipergeometrica e ${}_1F_1(\alpha,\ \gamma,\ z)$ per la funzione ipergeometrica confluente. Gli indici a sinistra e a destra della lettera F numerano i parametri che figurano, rispettivamente, nei numeratori e nei denominatori dei termini della serie.

con l'integrale preso sul contorno C' rappresentato nella fig. 57. Del fatto che l'integrale soddisfi effettivamente l'equazione (e, 2) è facile convincersi con una sostituzione diretta; il fattore costante è scelto in modo tale che si ottenga 1 per $z = 0$.

La sostituzione

$$u = (1 - z)^{\gamma-\alpha-\beta} u_1$$

nell'equazione (e, 2) porta a un'equazione dello stesso tipo con parametri $\gamma - \alpha$, $\gamma - \beta$, γ, in luogo, rispettivamente, di α, β, γ. Ne segue l'uguaglianza

$$F(\alpha, \beta, \gamma, z) = (1 - z)^{\gamma-\alpha-\beta} F(\gamma - \alpha, \gamma - \beta, \gamma, z) \qquad (e,4)$$

(entrambi i membri dell'uguaglianza soddisfano una stessa equazione e i loro valori per $z = 0$ coincidono).

La sostituzione $t \to t/(1 - z + zt)$ nell'integrale (e, 3) porta alla relazione seguente fra le funzioni ipergeometriche delle variabili z e $z/(z - 1)$:

$$F(\alpha, \beta, \gamma, z) = (1 - z)^{-\alpha} F\left(\alpha, \gamma - \beta, \gamma, \frac{z}{z-1}\right). \qquad (e,5)$$

Il valore dell'espressione a piú valori $(1 - z)^{-\alpha}$ in questa relazione (e delle espressioni analoghe in tutte le formule che seguono) è determinato dalla condizione che la grandezza complessa elevata alla potenza si prende con il valore dell'argomento minimo in modulo.

Inoltre, diamo senza deduzione una formula importante che lega le funzioni ipergeometriche delle variabili z e $1/z$:

$$F(\alpha, \beta, \gamma, z) = \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\beta-\alpha)}{\Gamma(\beta)\Gamma(\gamma-\alpha)}(-z)^{-\alpha} F\left(\alpha, \alpha+1-\gamma, \alpha+1-\beta, \frac{1}{z}\right) + \\ + \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\alpha-\beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\gamma-\beta)}(-z)^{-\beta} F\left(\beta, \beta+1-\gamma, \beta+1-\alpha, \frac{1}{z}\right). \qquad (e,6)$$

Questa formula esprime $F(\alpha, \beta, \gamma, z)$ in forma di una serie convergente per $|z| > 1$, cioè rappresenta il prolungamento analitico della serie iniziale (e, 1).

La formula

$$F(a, \beta, \gamma, z) = \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\gamma-\alpha-\beta)}{\Gamma(\gamma-\alpha)(\Gamma(\gamma-\beta)} F(\alpha, \beta, \alpha+\beta+1-\gamma, 1-z) + \\ + \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\alpha+\beta-\gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)}(1-z)^{\gamma-\alpha-\beta} \times \\ \times F(\gamma-\alpha, \gamma-\beta, \gamma+1-\alpha-\beta, 1-z) \qquad (e,7)$$

lega le funzioni ipergeometriche di z e $1 - z$ (la sua deduzione è analoga a quella della formula (e, 6)). Combinando la (e, 7) con la

(e, 6), otteniamo le relazioni

$$F(\alpha, \beta, \gamma, z) = \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\beta-\alpha)}{\Gamma(\beta)\Gamma(\gamma-\alpha)}(1-z)^{-\alpha} F\left(\alpha, \gamma-\beta, \alpha+1-\beta, \frac{1}{1-z}\right) +$$
$$+ \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\alpha-\beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\gamma-\beta)}(1-z)^{-\beta} F\left(\beta, \gamma-\alpha, \beta+1-\alpha, \frac{1}{1-z}\right), \quad (e,8)$$

$$F(\alpha, \beta, \gamma, z) = \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\gamma-\alpha-\beta)}{\Gamma(\gamma-\beta)\Gamma(\gamma-\alpha)} \times$$
$$\times z^{-\alpha} F\left(\alpha, \alpha+1-\gamma, \alpha+\beta+1-\gamma, \frac{z-1}{z}\right) + \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\alpha+\beta-\gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)} \times$$
$$\times (1-z)^{\gamma-\alpha-\beta} z^{\alpha-\gamma} F\left(1-\beta, \gamma-\beta, \gamma+1-\alpha-\beta, \frac{z-1}{z}\right). \quad (e,9)$$

Ciascuno dei termini delle somme nei secondi membri delle uguaglianze (e, 6)-(e, 9) rappresenta di per sé una soluzione dell'equazione ipergeometrica.

Se α (o β) è un numero intero negativo (o zero), $\alpha = -n$, la funzione ipergeometrica si riduce allora a un polinomio di grado n e può essere scritta nella forma

$$F(-n, \beta, \gamma, z) = \frac{z^{1-\gamma}(1-z)^{\gamma+n-\beta}}{\gamma(\gamma+1)\ldots(\gamma+n-1)} \frac{d^n}{dz^n} \times [z^{\gamma+n-1}(1-z)^{\beta-\gamma}]. \quad (e,10)$$

Questi polinomi coincidono, a meno di un fattore costante, con i *polinomi di Jacobi* definiti come

$$P_n^{(a,b)}(z) = \frac{(a+1)(a+2)\ldots(a+n)}{n!} F\left(-n, a+b+n+1, a+1, \frac{1-z}{2}\right) =$$
$$= \frac{(-1)^n}{2^n n!}(1-z)^{-a}(1+z)^{-b} \frac{d^n}{dz^n}[(1-z)^{a+n}(1+z)^{b+n}]. \quad (e,11)$$

Per $a = b = 0$, i polinomi di Jacobi coincidono con i polinomi di Legendre. Per $n = 0$, $P_0^{(a,b)} = 1$.

§ *f*. *Calcolo degli integrali contenenti funzioni ipergeometriche confluenti*

Consideriamo un integrale della forma

$$J_{\alpha\gamma}^{\nu} = \int_0^\infty e^{-\lambda s} z^\nu F(\alpha, \gamma, kz)\, dz. \quad (f,1)$$

Si suppone che esso sia convergente. Si deve a questo scopo avere $\operatorname{Re}\nu > -1$ e $\operatorname{Re}\lambda > |\operatorname{Re} k|$; se α è un numero intero negativo, è sufficiente allora, in luogo della seconda condizione, richiedere $\operatorname{Re}\lambda > 0$. Usando per $F(\alpha, \gamma, kz)$ la rappresentazione integrale (d, 9) e integrando in dz sul contorno, otteniamo

$$J^{\nu}_{\alpha\gamma} = -\frac{1}{2\pi i}\frac{\Gamma(1-\alpha)\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha)}\lambda^{-\nu-1}\Gamma(\nu+1)\times$$
$$\times\oint_{C'}(-t)^{\alpha-1}(1-t)^{\gamma-\alpha-1}\left(1-\frac{k}{\lambda}t\right)^{-\nu-1}dt.$$

Tenendo conto della (e, 3), troviamo finalmente

$$J^{\nu}_{\alpha\gamma} = \Gamma(\nu+1)\,\lambda^{-\nu-1}F\left(\alpha,\ \nu+1,\ \gamma,\ \frac{k}{\lambda}\right). \qquad (f,2)$$

Nei casi in cui la funzione $F(\alpha, \nu+1, \gamma, k/\lambda)$ si riduce a dei polinomi, anche per l'integrale $J^{\nu}_{\alpha\gamma}$ otteniamo espressioni mediante funzioni elementari:

$$J^{\gamma+n-1}_{\alpha\gamma} = (-1)^n\Gamma(\gamma)\frac{d^n}{d\lambda^n}[\lambda^{\alpha-\gamma}(\lambda-k)^{-\alpha}], \qquad (f,3)$$

$$J^{\nu}_{-n\gamma} = (-1)^n\frac{\Gamma(\nu+1)(\lambda-k)^{\gamma+n-\nu-1}}{\gamma(\gamma+1)\ldots(\gamma+n-1)}\frac{d^n}{d\lambda^n}[\lambda^{-\nu-1}(\lambda-k)^{\nu-\gamma+1}], \qquad (f,4)$$

$$J^{n}_{\alpha m} = \frac{(-1)^{m-n}}{k^{m-1}(1-\alpha(2-\alpha)\ldots(m-1-\alpha)}\times$$
$$\times\left\{-(m-1)!\frac{d^n}{d\lambda^n}[\lambda^{\alpha-1}(\lambda-k)^{m-\alpha-1}]+\right.$$
$$+n!(m-n-1)\ldots(m-1)\lambda^{\alpha-n-1}(\lambda-k)^{-1+m-n-\alpha}\times$$
$$\left.\times\frac{d^{m-n-2}}{d\lambda^{m-n-2}}[\lambda^{m-\alpha-1}(\lambda-k)^{\alpha-1}]\right\} \qquad (f,5)$$

(m, n sono numeri interi, $0 \leqslant n \leqslant m-2$).

Calcoliamo l'integrale

$$J_{\nu} = \int_0^{\infty} e^{-kz}z^{\nu-1}[F(-n, \gamma, kz)]^2\,dz \qquad (f,6)$$

(n un intero positivo, $\operatorname{Re}\nu > 0$). Per calcolarlo partiamo da un integrale piú generale contenente nell'espressione integranda $e^{-\lambda z}$ in luogo di e^{-kz}. Scriviamo una delle funzioni $F(-n, \gamma, kz)$ nella forma

dell'integrale (d, 9), dopo di che l'integrazione in dz usando la formula (f, 3) dà

$$\int_0^\infty e^{-\lambda z} z^{\nu-1} [F(-n, \gamma, kz)]^2 \, dz = -\frac{1}{2\pi i}(-1)^n \frac{\Gamma(1+n)\Gamma^2(\gamma)\Gamma(\nu)}{\Gamma^2(\gamma+n)} \times$$

$$\times \oint_{C'} (\lambda - kt - k)^{\gamma+n-\nu} (-t)^{-n-1} (1-t)^{\gamma+n-1} \times$$

$$\times \frac{d^n}{d\lambda^n} [(\lambda - kt)^{-\nu} (\lambda - kt - k)^{\nu-\gamma}] \, dt.$$

Si può evidentemente esprimere la derivata di ordine n rispetto a λ mediante la derivata dello stesso ordine rispetto a t; dopo aver fatto questo, poniamo $\lambda = k$ e torniamo cosí all'integrale J_ν:

$$J_\nu = -\frac{1}{2\pi i} \frac{\Gamma(n+1)\Gamma(\nu)\Gamma^2(\gamma)}{\Gamma^2(\gamma+n)\, k^\nu} \times$$

$$\times \oint_{C'} (-t)^{\gamma-\nu-1} (1-t)^{\gamma+n-1} \frac{d^n}{dt^n} [(1-t)^{-\nu} (-t)^{\nu-\gamma}] \, dt.$$

Integrando n volte per parti, portiamo l'operazione $(d/dt)^n$ sull'espressione $(-t)^{\gamma-\nu-1}(1-t)^{\gamma+n-1}$ e sviluppiamo la derivata applicando la formula di Leibniz. Si ottiene cosí una somma di integrali ciascuno dei quali si riduce a un noto integrale di Eulero. Otteniamo finalmente l'espressione seguente per l'integrale cercato:

$$J_\nu = \frac{\Gamma(\nu)\, n!}{k^\nu \gamma(\gamma+1) \ldots (\gamma+n-1)} \times$$

$$\times \left\{ 1 + \sum_{s=0}^{n-1} \frac{n(n-1)\ldots(n-s)(\gamma-\nu-s-1)(\gamma-\nu-s)\ldots(\gamma-\nu+s)}{[(s+1)!]^2 \gamma(\gamma+1)\ldots(\gamma+s)} \right\}. \qquad (f,7)$$

È facile vedere che fra gli integrali J_ν ha luogo la relazione seguente (p un intero):

$$J_{\gamma+p} = \frac{(\gamma-p-1)(\gamma-p)\ldots(\gamma+p-1)}{k^{2p+1}} J_{\gamma-1-p}. \qquad (f,8)$$

Allo stesso modo si calcola l'integrale

$$J = \int_0^\infty e^{-\lambda z} z^{\gamma-1} F(\alpha, \gamma, kz) F(\alpha', \gamma, k'z) \, dz. \qquad (f,9)$$

Rappresentiamo la funzione $F(\alpha', \gamma, k'z)$ nella forma dell'integrale (d, 9); dopo l'integrazione in dz applicando la formula (f, 3)(con $n = 0$) troviamo

$$J = -\frac{1}{2\pi i}\frac{\Gamma(1-\alpha')\Gamma^2(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha')}\oint_{C'}(-t)^{\alpha'-1}(1-t)^{\gamma-\alpha'-1}(\lambda-k't)^{\alpha-\gamma}\times$$
$$\times(\lambda-k't-k)^{-\alpha}dt.$$

Con la sostituzione $t \to \lambda t/(k't+\lambda-k')$ questo integrale si riduce alla forma (e, 3) e dà finalmente

$$J = \Gamma(\gamma)\lambda^{\alpha+\alpha'-\gamma}(\lambda-k)^{-\alpha}(\lambda-k')^{-\alpha'}F\left(\alpha, \alpha', \gamma, \frac{kk'}{(\lambda-k)(\lambda-k')}\right). \qquad (f,10)$$

Se α (o α') è un intero negativo, $\alpha = -n$, con l'aiuto della relazione (e, 7) si può riscrivere questa espressione nella forma

$$J = \frac{\Gamma^2(\gamma)\Gamma(\gamma+n-\alpha')}{\Gamma(\gamma+n)\Gamma(\gamma-\alpha')}\lambda^{-n+\alpha'-\gamma}(\lambda-k)^n(\lambda-k')^{-\alpha'}\times$$
$$\times F\left(-n, \alpha', -n+\alpha'+1-\gamma, \frac{\lambda(\lambda-k-k')}{(\lambda-k)(\lambda-k')}\right). \qquad (f,11)$$

Infine, consideriamo gli integrali della forma

$$J_\gamma^{sp}(\alpha, \alpha') = \int_0^\infty e^{-\frac{k+k'}{2}} z^{\gamma-1+s}F(\alpha, \gamma, kz)\,F(\alpha', \gamma-p, k'z)\,dz. \qquad (f,12)$$

I valori dei parametri sono supposti tali che l'integrale converge assolutamente; s, p sono interi positivi. Il piú semplice di questi integrali, $J_\gamma^{00}(\alpha, \alpha')$, secondo la ($f$, 10), è

$$J_\gamma^{00}(\alpha, \alpha') =$$
$$= 2^\gamma\Gamma(\gamma)(k+k')^{\alpha+\alpha'-\gamma}(k'-k)^{-\alpha}(k-k')^{-\alpha'}F\times$$
$$\times\left(\alpha, \alpha', \gamma, -\frac{4kk'}{(k'-k)^2}\right), \qquad (f,13)$$

e se α (o α') è un intero negativo, $\alpha = -n$, si può allora scrivere, conformemente alla (f, 11)

$$J_\gamma^{00}(-n, \alpha') = 2^\gamma\frac{\Gamma(\gamma)(\gamma-\alpha')(\gamma-\alpha'+1)\ldots(\gamma-\alpha'+n-1)}{\gamma(\gamma+1)\ldots(\gamma+n-1)}\times$$
$$\times(-1)^n(k+k')^{-n+\alpha'-\gamma}(k-k')^{n-\alpha'}\times$$
$$\times F\left[-n, \alpha', \alpha'+1-n-\gamma, \left(\frac{k+k'}{k-k'}\right)^2\right]. \qquad (f,14)$$

È possibile dedurre anche la formula generale per $J_\gamma^{sp}(\alpha, \alpha')$, ma essa è cosí complicata da renderne scomodo l'uso. È piú comodo usare

le formule ricorrenti che permettono di ridurre gli integrali $J_\gamma^{sp}(\alpha, \alpha')$ a un integrale con $s = p = 0$[1]). La formula

$$J_\gamma^{sp}(\alpha, \alpha') = \frac{\gamma - 1}{k} \{ J_{\gamma-1}^{s, p-1}(\alpha, \alpha') - J_{\gamma-1}^{s, p-1}(\alpha - 1, \alpha') \} \quad (f,15)$$

permette di ridurre $J_\gamma^{sp}(\alpha, \alpha')$ a un integrale con $p = 0$. Dopo di che la formula

$$J_\gamma^{s+1, 0}(\alpha, \alpha') = \frac{4}{k^2 - k'^2} \left\{ \left[\frac{\gamma}{2}(k - k') - k\alpha + k'\alpha' - k's \right] J_\gamma^{s0}(\alpha, \alpha') + \right.$$

$$\left. + s(\gamma - 1 + s - 2\alpha') J_\gamma^{s-1, 0}(\alpha, \alpha') + 2\alpha' s J_\gamma^{s-1, 0}(\alpha, \alpha' + 1) \right\} \quad (f,16)$$

permette di operare la riduzione definitiva all'integrale con $s = p = 0$.

---

[1]) Vedi W. Gordon, *Ann. d. Phys.* 2, 1031 (1929).

INDICE ANALITICO[1]

Adiabatiche, perturbazioni, 183, 236
Adiabatica, accensione delle perturbazioni, 190
Angoli di Eulero, 261
Approssimazione di eiconale, 629, 744
Atomo d'idrogeno in un campo magnetico, 541
Aurora, 613
Autofunzioni, 23

Barriera di potenziale, 106, 108, 220, ecc.
Binarie, trasformazioni, 250
Bohr, raggio di, 151
Born, approssimazione di, 602, 625, 640
Buca di potenziale a simmetria centrale, 141, 143, 159, 160, 171
    poco profonda, 198, 200
    unidimensionale, 88, 98, 99
« Lacune » nello strato, 304, 332,

Campo autocompatibile, 302, 307, 565
Canale di reazione, 689
Cellule nello spazio delle fasi, 212, 216
Coefficienti di Clebsch-Gordan, 510
    di Racah, 521
Correzione di Rydberg, 307

Degenerazione accidentale, 153, 158
Deutone, decadimento negli urti, 234, 748
Diamagnetismo dell'atomo, 545, 549
Diffusione
    di diffrazione, 694
    di potenziale, 653, 707
    iridiscente, 613
    in un campo magnetico, 632
Doppietti relativistici e di schermaggio, 333,

Effetto, Auger, 334
    Jang-Teller, 478
    Paschen-Back, 545
    Ramsauer, 635
    Stark, 339, 344, 398
    Zeeman, 542, 548, 586
Eiconale, approssimazione di, 629, 744
Elementi di matrice del vettore unità, 125
    quasi-classici, 213
    ridotti, 124, 517
Elio, livello fondamentale dell'atomo di, 310
    orto- e para-, 308, 310

Fattore di forma atomico, 673
Foglio fisico, 615
Forze tensoriali nucleari, 560
Funzione delta, 33, 65, 189, 595

Galilei, trasformazione della funzione d'onda di, 75
Giromagnetico, fattore, 543

Idrogeno, orto- e para-, 394, 742
Integrale di scambio, 279
Intensità degli oscillatori, 734

[1]) Questo indice analitico completa, senza però ripeterlo, l'indice generale del libro. Esso contiene i termini e i concetti che non compaiono nell'indice generale.

Interazione di Coriolis, 495
spin-asse, 380
spin-orbita, 320, 380, 566
spin-spin, 322, 386
Inversione, 126
Inversione del tempo, 42, 78, 195, 268, 449, 509, 535, 596,
Ione H_2^+, 358, 361, 372
Ionizzazione nel decadimento alfa e beta, 186, 188
mediante campo elettrico, 350, 353, 354
vicino alla soglia, 721
Isotopico, spin, 556,

Larghezza di un livello, 197, 649, 705
Legame etero- e omeopolare, 370
jj, 324, 567
LS (di Rassel-Saunders), 323
Legge $1/v$, 696,
Livello doppiamente degenere, 175, 176
Livelli di Landau, 537
Lunghezza d'onda di de Broglie, 74
di diffusione, 635, 644, 670

Magnetone di Bohr, 532
Matrice densità di polarizzazione, 266
di diffusione, 597, 698
Metodo delle traiettorie complesse, 232, 630
Misura, 17, 39, 195
Modello ottico, 692, 711
vettoriale, 131
Molecola H_2, 367
NH_3, inversione di, 502
Momento di dipolo 335
di quadrupolo, 335, 337, 579
magnetico, 532, 542, 570, 579
oscillazionale, 493
Multipletto normale e ridotto, 322

Nucleo composto, 702
Numeri magici, 570
quantici in un campo centrale, 136

Onda piana, 74, 81, 144
Operatore coniugato, 28
di spostamento parallelo, 67
hermitiano, 27
trasposto, 27
unitario, 56

Oscillatore anarmonico, 170
in un campo esterno, 184
spaziale, 144

Pacchetto d'onda, 37, 70
Parentesi di Poisson, 45, 57
Parete di potenziale, 103, 107
Perturbazione istantanea 183
Peso statistico nucleare, 394, 499
Polarizzabilità di un atomo, 343, 348
Poli ridondanti, 618
Principio del bilancio dettagliato, 701
di Franck-Condon, 408
di Pauli, 275
Pseudopotenziale, 740

Raggio efficace d'interazione, 644
Regola degli intervalli di Lande, 322
di Hund, 303
Regole di selezione generali rispetto al momento, 122, 123, 564
rispetto alla parità, 128
rispetto alla simmetria, 451
Ricaricamento negli urti, 417
Riflessione al di sopra della barriera, 226, 232, 236

Schema di Young, 282
Sezione di trasporto, 605, 674
Sfasamenti, 141
Simmetria di cariche, 554
Sistema di due livelli, transizioni, 179
Spazio delle configurazioni, 21
Spostamenti dei livelli atomici in un mezzo, 694
Stati coerenti, 97
equivalenti, 302
intermedi, 193
puri e miscelati, 60
quasi-stazionari, 197, 649, 687, 702
« Scossa » dell'atomo 184, 185

Tensore irriducibile, 156
sferico, 516
Teorema di somma, 732
di reciprocità, 598, 679, 701
di Wigner-Ekkart, 518
delle oscillazioni, 85
ottico, 597
Termini molecolari positivi e negativi 391, 497
pari e dispari, 358